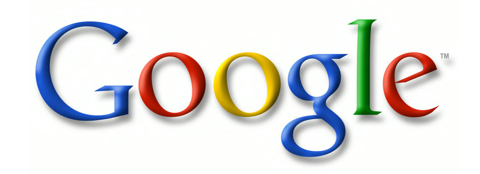
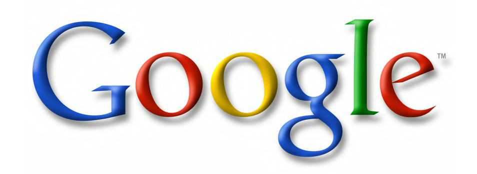
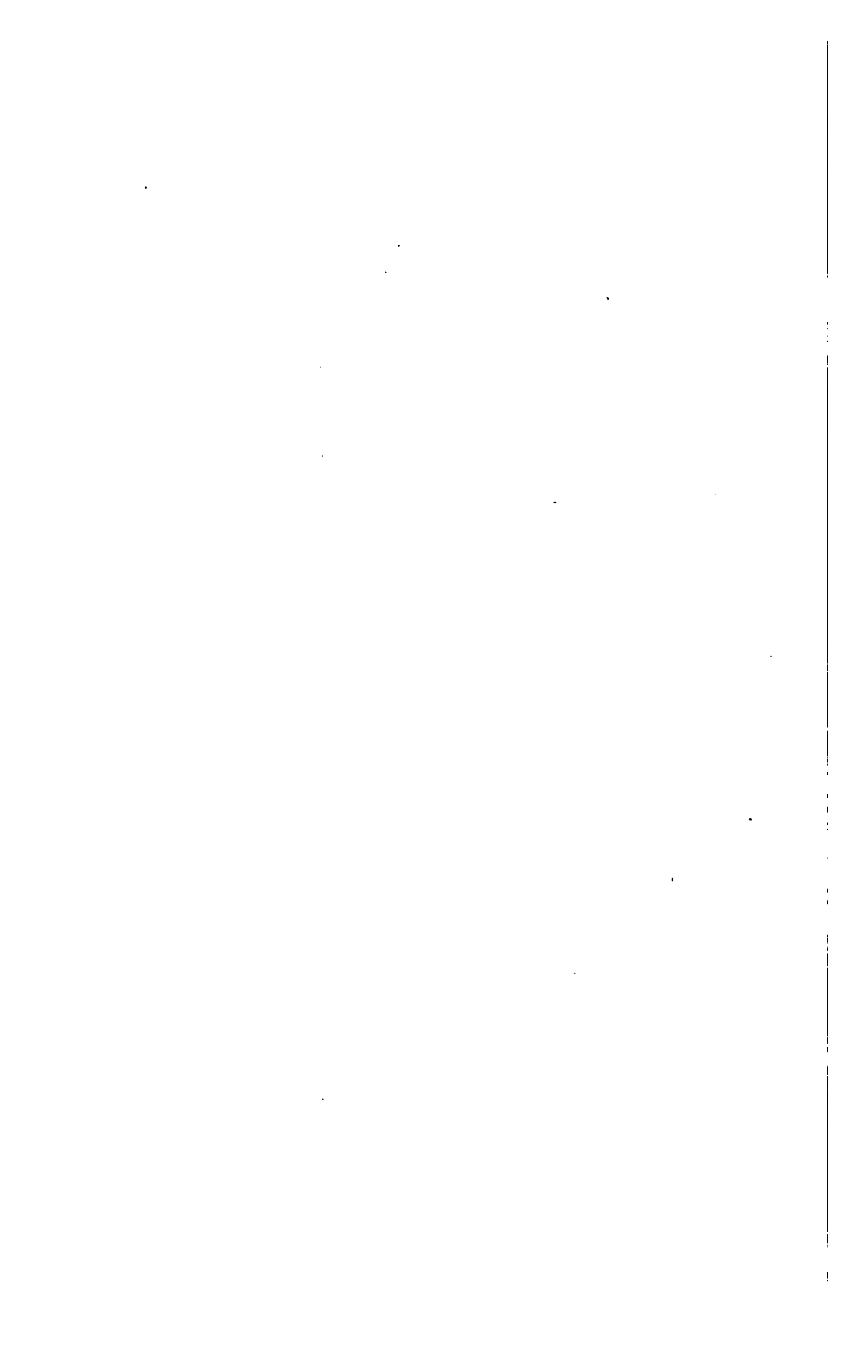





SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band XI.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1853.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band LXXXVII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1853.

Inhaltsanzeige des LXXXVII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVII. Bandes erstes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs einiger flüchtigen Basen;

von Dr. *A. v. Planta* und Dr. *Aug. Kekulé*.

Seit durch die Untersuchungen von Wurtz und Hofmann über die organischen Basen ein neues Licht auf die Constitution dieser Körper geworfen worden, sind die theoretischen Ansichten über diese Körpergruppe aus dem Gebiet der reinen Hypothesen auf das des Experiments übergeführt worden. Hofmann hat drei grofse Gruppen flüchtiger Basen charakterisirt, deren Glieder als Ammoniak betrachtet werden können, in welchem 1, 2 oder 3 Aeq. H durch Kohlenwasserstoffe vertreten sind. In dem Verhalten der Basen zu den Jodiden und Bromiden der s. g. Alkoholradicale hat er ein Mittel kennen gelehrt, zu entscheiden, welcher von diesen drei Gruppen die Base angehört.

Für das Anilin ist auf diesem Wege von Hofmann selbst bestätigt worden, dafs es eine Amidbase; vom Propylamin, wenigstens von dem aus der Häringslake, hat Henry Winkles*) dargethan, dafs es Trimethylamin. Von andern

*) Diese Annalen LXXXIII, 117.

natürlichen oder durch Destillation erzeugten flüchtigen Basen ist durch das Experiment noch Nichts erwiesen. Man weifs nicht, ob das Pelinin Anderson's wirklich (wie Gerhardt*) zuerst angenommen) Butylamin, also identisch mit der von Wurtz**) erhaltenen Base; ebensowenig, ob das Coniin, wie Rudolph Wagner***) meint, Dibutyrylamin.

Wir haben daher drei der am leichtesten zugänglichen flüchtigen Basen der Einwirkung des Jodäthyls unterworfen, und theilen im Nachstehenden die bis jetzt gewonnenen Resultate über das Nicotin mit.

I. Nicotin.

Was zunächst die Formel des Nicotins angeht, so schien uns dieselbe durch die Analysen von Schloesing****), Barral†), Melsens††) und Raewsky†††) hinlänglich festgestellt. Ob dieselbe nach den Doppelsalzen, namentlich dem Platinsalz und dem Jodquecksilbersalz Boedeker's††††), als : $C_{10}H_7N$, oder, wofür die Schloesing'schen Sättigungsversuche und die Barral'schen Dampfdichtebestimmungen sprechen, verdoppelt = $C_{20}H_{14}N_2$ anzunehmen, kam vorerst nicht in Betracht.

Dafs das Nicotin durch Behandlung mit Jodäthyl Aethyl aufnehmen würde, war durch den anmerkungsweise von Hofmann*) mitgetheilten Versuch und durch die von

---

*) Dessen : Compt. rend. des trav. chim. 1849, 121.

**) Diese Annalen LXXXV, 200.

***) Journ. f. pr. Ch. LI, 238.

****) Ann. ch. phys. [3] XIX, 230; Pharm. Centrbl. 1847, 171.

†) Journ. f. pr. Ch. XLI, 466; Pharm. Centrbl. 1847, 622.

††) Diese Annalen XLIX, 353.

†††) Ebendaselbst LXX, 232.

††††) Ebendaselbst LXXIII, 372.

*) Ebendaselbst LXXIX, 31.

Wurtz*) beobachtete Thatsache, dafs das Nicotin mit Cyansäureäther einen Harnstoff bildet, wahrscheinlich gemacht; obgleich beide die erhaltenen Körper nicht genauer untersuchten.

Das zur Untersuchung angewandte Nicotin war von Hrn. Medicinalrath E. Merck in Darmstadt bezogen und vor der Anwendung auf seine Reinheit geprüft worden.

Einwirkung von Jodäthyl auf Nicotin.

Beide Substanzen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander ein, die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich und scheidet braune, sich oben ansammelnde Oeltropfen aus; durch Hitze wird die Einwirkung sehr beschleunigt. Setzt man das Gemenge, in eine Röhre eingeschlossen (da in einem offenen Apparat ein Herausschleudern der zähflüssigen Masse nicht zu vermeiden ist), der Temperatur des siedenden Wassers aus, so ist die Reaction nach längstens einer Stunde beendet; die Masse erstarrt, theilweise schon im Wasserbad, vollständig beim Erkalten, zu gelben Krystallen. War Jodäthyl im Ueberschufs angewendet worden, so reagirt die Lösung der Krystalle neutral oder sauer; ein Ueberschufs von Nicotin, der an der alkalischen Reaction und am Geruch zu erkennen ist, ist zu vermeiden, da das überschüssige Nicotin des hohen Siedepuncts wegen nicht entfernt werden kann. Gleichzeitig entsteht stets, und zwar in um so gröfserer Menge, je länger die Einwirkung gedauert, ein rothgefärbtes jodhaltiges Zersetzungsproduct, das beim Lösen in Wasser sich theilweise als harzartiges Pulver zu Boden setzt. Durch Eindampfen oder Verdunsten der wässerigen Lösung wird die neue Jodverbindung wieder als strahlige Krystallmasse er-

*) Diese Annalen LXXX, 349.

halten, doch zersetzt sich dabei, namentlich beim Erwärmen, ein Theil in jene rothe Substanz.

Die erhaltenen Krystalle sind :

Aethylnicotinjodid.

Die Krystalle sind an feuchter Luft zerfliefslich; lösen sich äufserst leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Aus heifser alkoholischer Lösung erhält man die Verbindung beim Erkalten in schönen, zu Warzen gruppirten, farblosen Säulen; ebenso wenn man Nicotin und Jodäthyl mit Alkohol verdünnt auf einander einwirken läfst. Durch absoluten Alkohol können sie von der rothgelben Mutterlauge befreit und, wiewohl nicht ohne Verlust, rein erhalten werden.

I. 1,0670 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 1,0620 Grm. AgJ.

II. 1,0270 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 1,0122 Grm. AgJ.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	35,43	—	—
H_{12}	12	5,06	—	—
N	14	5,90	—	—
J	127,1	53,61	53,81	53,28
	237,1	100,00.		

Die Verbindung hat daher die Formel :

$$C_{14}H_{12}NJ.$$

Aethylnicotinbromid.

Bromäthyl wirkt auf Nicotin eben so energisch ein, wie Jodäthyl; schon in der Kälte entsteht allmälig eine untere Oelschicht, die beim Erhitzen rasch zunimmt und bei beendigter Reaction schon im Wasserbad zu gelber Krystallmasse

erstarrt. Die Krystalle sind noch zerfliefslicher wie das Jodid und selbst in absolutem Alkohol ziemlich löslich.

Aethylnicotin.

Durch Kalilauge wird weder aus dem Jodid noch Bromid die Base abgeschieden; beide Salze können selbst in concentrirter wässeriger Lösung mit starker Kalilauge vermischt werden, ohne dafs sich eine ölartige Base abscheidet oder merkbare Zersetzung eintritt. Durch frisch gefälltes Silberoxyd dagegen werden beide unter Erwärmung und Bildung von Jod- oder Bromsilber zersetzt. Man erhält so das Aethylnicotin in wässeriger Lösung. Aus dem reinen Jodid dargestellt ist die Lösung, frisch bereitet, farblos; aus dem rohen Jodid erhält man sie schwach rothgelb gefärbt. Sie reagirt stark alkalisch, wirkt in concentrirtem Zustand auf die Epidermis wie Kalilauge, schmeckt äufserst bitter und besitzt keinen Geruch. Gegen Salzlösungen verhält sie sich wie fixe Alkalien; sie treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus und fällt die Oxyde der Metalle und alkalischen Erden.

Die wässerige Lösung der Base färbt sich schon beim Stehen an der Luft; sie kann weder durch Eindampfen noch durch Verdunsten (selbst im luftleeren Raum) concentrirt werden; sie nimmt dabei eine tief rothbraune Farbe an und scheidet braune zähe Tropfen aus, die in Wasser nur schwierig löslich sind und durchdringend nach faulen Fischen riechen.

Salze des Aethylnicotins.

Die Salze des Aethylnicotins scheinen sämmtlich in Wasser sehr löslich zu seyn; selbst Gerbsäure giebt in der wässerigen Lösung der Base keinen Niederschlag; nur Pikrinsäure erzeugt einen schwefelgelben flockigen Niederschlag.

Das salzsaure Salz wurde durch Verdunsten im luftleeren Raum als strahlige, dem Jodid und Bromid ähnliche Krystallmasse erhalten. Die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure wurden als zäher Syrup erhalten, mit einzelnen Krystallparzellen; das essigsaure Salz zeigte keine Spur von Krystallisation.

Die Lösung der Base zieht aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an.

Doppelsalze des Aethylnicotins.

Aethylnicotinplatinchlorid. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen anfangs flockigen, gelben Niederschlag, der bald orangeroth und krystallinisch zu Boden fällt. In heifsem Wasser ist er löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in rhombischen, meist zugespitzten Säulen von orangerother Farbe aus. In Alkohol, selbst in siedendem, ist die Verbindung fast unlöslich, unlöslich in Aether.

Nach den Analysen erscheint das gefällte Salz etwas unrein, während das aus Wasser umkrystallisirte rein ist.

Analysen des umkrystallirten Salzes :

I. 0,8482 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8246 Grm. CO_2 und 0,3008 Grm. HO.

II. 0,7474 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2336 Grm. Platin.

III. 0,6026 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,1888 Grm. Platin.

Analysen des gefällten Salzes :

IV. 0,5362 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5380 Grm. CO_2 und 0,1972 Grm. HO.

V. 0,5524 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5540 Grm. CO_2 und 0,2064 Grm. HO.

VI. 0,5584 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1746 Grm. Platin.

VII. 0,3634 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,1146 Grm. Platin.

VIII. 1,0748 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3350 Grm. Platin.

(Die Bestimmungen I bis VII beziehen sich auf das Product der Behandlung von Nicotin mit Jodäthyl; Nr. VIII auf die aus Bromäthyl und Nicotin erzeugte Base.)

Wir stellen die auf 100 berechneten Resultate dieser Analysen zusammen mit den nach der Formel :

$C_{14}H_{12}NCl + PtCl_2$ oder : $C_{10}H_7\ (C_4H_5)\ NCl + PtCl_2$

berechneten Zahlen :

	berechnet		gefunden							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_{14}	84	26,65	26,61	—	—	27,36	27,35	—	—	—
H_{12}	12	3,81	3,94	—	—	4,08	4,15	—	—	—
N	14	4,44	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl_3	106,5	33,79	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	98,7	31,31	—	31,26	31,33	—	—	31,27	31,53	31,17
	315,2	100,00.								

Aethylnicotingoldchlorid. Goldchlorid giebt mit der salzsauren Lösung der Base einen schwefelgelben Niederschlag, der aus heifser wässeriger Lösung beim Erkalten in prachtvollen goldgelben Nadeln erhalten wird.

I. 0,4950 Grm. Substanz gaben 0,2172 Grm. Gold.

II. 0,7788 „ „ „ 0,3426 „ „

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	84	18,71	—	—
H_{12}	12	2,67	—	—
N	14	3,12	—	—
Cl_4	142	31,63	—	—
Au	197	43,87	43,87	43,99
	449	100,00.		

Aethylnicotinpalladiumchlorür. Palladiumchlorür giebt mit der salzsauren Lösung der Base keinen Niederschlag; beim Verdampfen erhält man eine braune gummiartige Masse, die in Alkohol gelöst bei freiwilligem Verdunsten grofse rhombische Tafeln von brauner Farbe hinterläfst.

Aethylnicotinquecksilberchlorid. In der salzsauren Lösung der Base giebt Quecksilberchlorid einen weifsen flockigen Niederschlag, der bald harzartig zusammenballt und beim Erwärmen schmilzt. In siedendem Wasser ist er löslich; bei längerem Stehen scheiden sich dann schneeweifse, zu Warzen gruppirte Krystalle aus, die mit kaltem Wasser ausgewaschen werden können.

I. 0,8862 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5002 Grm. CO_2, 0,1799 Grm. HO und 0,4798 Grm. Quecksilber.

II. 0,2686 Grm. Substanz gaben 0,2792 Grm. AgCl.

Auf 100 berechnet :

	Theorie		Versuch
C_{14}	84	15,22	15,39
H_{12}	12	2,17	2,25
N	14	2,54	—
Cl_4	142	25,72	25,71
Hg_3	300	54,35	54,14
	552	100,00.	

Das Salz hat demnach die Formel :

$$C_{14}H_{12}NCl + 3\ HgCl.$$

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dafs die gegebenen Formeln eben so gut zu der verdoppelten Formel des Nicotins passen, als zu der einfachen.

Ist Nicotin $= C_{10}H_7N$, so ist :

Aethylnicotin $= C_{14}H_{11}N = C_{10}H_6\ (C_4H_5)\ N$

oder vielleicht richtiger $= C_{14}H_{12}NO$.

Ist Nicotin $= C_{20}H_{14}N_2$, so ist :

Aethylnicotin $= C_{28}H_{22}N_2 = C_{20}H_{12}\ (C_4H_5)_2\ N_2$

oder : $C_{20}H_{13}\ (C_4H_5)_2\ N_2O$.

Dagegen finden wir in den einfacheren Formeln der Doppelverbindungen, und namentlich im Jodgehalt des Aethylnicotinjodids, weitere Stützen für die einfachere Formel des Nicotins.

Wenn man das trockene Aethylnicotinjodid in einer Retorte rasch erhitzt, so schmilzt es unter geringer Bräunung und es destillirt eine milchig trübe Flüssigkeit über, die lebhaft nach Nicotin riecht. Beim Schütteln mit einer Säure verschwindet der Geruch des Nicotins und tritt deutlich der des Jodäthyls auf. Das Aethylnicotinjodid zerfällt also beim Erhitzen in Jodäthyl und Nicotin. Gleichzeitig scheint ein Theil des Jodids unverändert überzudestilliren; im Retortenhals sammelt sich nämlich eine zähe braune Flüssigkeit, in der sich gelbe Krystalle bilden, die das unveränderte Jodid sind. Offenbar wirken die Dämpfe des Jodäthyls und Nicotins auf einander ein und reproduciren das Jodid.

Dafs aus der Lösung des Jodids und des Bromids durch Kalilauge die Base nicht abgeschieden wird, ist oben schon erwähnt worden, und es erscheint diefs als wesentlicher Unterschied der neuen Base von dem Nicotin, das, obgleich in

Wasser löslich, doch durch Kalilauge aus seinen Salzen als Oel abgeschieden wird. Diefs, die eben beschriebene Zersetzung des Jodids beim Erhitzen, die Geruchlosigkeit der Base und die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze, von denen das Bromid und Jodid namentlich in deutlichen Krystallen erhalten wurde, führt zu der Ansicht, dafs das Aethylnicotin der vierten der Hofmann'schen Reihen angehört, d. h. dafs es zum Nicotin in ähnlichem Verhältnifs steht wie das Teträthylammonium z. B. zum Triäthylamin. Nochmalige Behandlung der Base mit Jodäthyl mufste darüber Aufschlufs geben. Fand nämlich das eben erwähnte Verhältnifs statt, so konnte, bei nochmaliger Behandlung mit Jodäthyl, kein weiteres Aequivalent Aethyl mehr aufgenommen werden, es mufste vielmehr dasselbe Salz entstehen, wie bei Behandlung des Nicotins selbst mit Jodäthyl.

Es wurde zu dem Zweck eine möglichst concentrirte Lösung der Base dargestellt und mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Nach einstündiger Einwirkung war die alkalische Reaction verschwunden; man schmolz die Röhre wieder zu und liefs sie während mehrerer Tage der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt; dessen ungeachtet war nur das frühere Jodid wieder erzeugt worden, wie folgende Platinbestimmung zeigt :

0,4772 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Platinsalzes gaben 0,1486 Grm. Platin.

Es entspricht diefs in 100 Theilen : Pt 31,14

Aethylnicotinplatinchlorid verlangt : 31,31.

Es hätte danach erwartet werden dürfen, dafs das Aethylnicotin beim Erhitzen (ähnlich wie diefs Hofmann bei seinen Ammoniumbasen beobachtet) zerfallen würde in Nicotin und ölbildendes Gas, und es wäre diefs keine geringe Stütze für die einfachere Formel ($C_{10}H_7N$) des Nicotins

gewesen. Die Zersetzung scheint aber eine andere zu seyn.

Erhitzt man nämlich eine wässerige Lösung der Base, so trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein tief rothbraunes Oel aus; bei der Destillation erhält man braune Oeltropfen und eine wässerige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von in durchfallendem Licht tiefrother, in auffallendem grün irisirender Färbung. Beide färben die Haut gelb und riechen höchst durchdringend nach faulen Fischen. Leider haben wir bis jetzt weder die so erhaltene Base, noch eins ihrer Salze in genügender Reinheit erhalten können.

Dieselbe Zersetzung erleiden das Jodid und Bromid beim Erhitzen mit Kali und, wiewohl langsamer, die Lösung der Base beim Stehen an der Luft und selbst beim Verdunsten im luftleeren Raum.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen halten wir für erwiesen, dafs die von uns beschriebene Base das höchste durch Jodäthyl erzeugbare Substitutionsproduct des Nicotins ist, so dafs also das Nicotin — wenn die einfachere Formel : $C_{10}H_7N$ für dasselbe angenommen wird — der dritten der Hofmann'schen Reihen zugehört; dafs es eine Nitrilbase ist, in welcher der Kohlenstoff und Wasserstoff ($C_{10}H_7$) die Rolle der drei Aeq. H des Ammoniaks spielt. In welcher Weise diese $C_{10}H_7$ im Nicotin gruppirt anzunehmen sind, darüber konnte der eingeschlagene Weg keine Auskunft geben und enthalten wir uns aller Vermuthungen.

Ueber die Zusammensetzung des Cerits;

von *Theodor Kjerulf.*

Eine ältere Analyse von Hisinger giebt für die Zusammensetzung des Cerits von Riddarhyttan in Schweden :

Kieselsäure	18
Ceritoxyd *)	68,6
Eisenoxyd	2,0
Kalkerde	1,25
Wasser	9,6
	99,45.

Die derselben entsprechende Formel läfst insofern einige Unsicherheit, als eines Theils der Oxydationsgrad des Ceroxyds zweifelhaft bleibt, anderer Seits das Verhältnifs dieses Oxyds zum Lanthanoxyd damals noch keiner Bestimmung unterworfen werden konnte. Es schien mir daher nicht überflüssig, um die Richtigkeit der bisher angenommenen Formel aufser Zweifel zu setzen, die Analyse in der Weise zu wiederholen, dafs der Sauerstoffgehalt der erwähnten gemengten Oxyde bei der Ableitung der Formel mit in Rechnung gezogen werden konnte.

Das zur Analyse benutzte Material war nicht ganz frei von fremden Einmengungen. Nach vorläufigen Untersuchungen wurden Molybdän und Wismuth darin gefunden, welche in Verbindung mit Schwefel auftreten. Der Gehalt an Molybdänglanz zeigte sich sogar beträchtlich (bis 3 pC.), obwohl in dem zur Analyse angewandten Stück nur einzelne stahlgraue glänzende Fleckchen zu entdecken waren. Bei der Prüfung

---

*) Unter dieser Bezeichnung begreife ich das Oxydgemenge von Cer, Lanthan und Didym.

auf Yttererde nach der bekannten Methode mittelst schwefelsauren Kalis zeigte sich eine nur unbedeutende zweifelhafte Reaction, die nicht als beweisend für die Gegenwart dieser Erde betrachtet werden konnte. Ebenso zeigte eine mit Flufssäure aufgeschlossene Quantität keine wägbare Menge von Alkalien. Durch Salzsäure oder Königswasser läfst sich der Cerit nicht vollständig zersetzen. Bei dem Aufschliefsen mit diesen Säuren ergaben sich 32 pC. einer Kieselerde, die dem äufseren Ansehen nach fast rein zu seyn schien, bei dem Behandeln mit Flufssäure aber noch fast die Hälfte an Cer- und Lanthanverbindungen hinterliefs. Durch Aufschliefsen mit kohlensaurem Natron, dem eine Spur Salpeter zugesetzt ist, erhält man dagegen die Kieselerde vollkommen rein.

Was den specielleren Gang der Analyse betrifft, so wurde das Fossil mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die Kieselerde wie gewöhnlich bestimmt, Molybdän und Wismuth durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, und dann die beiden letzteren durch Digestion mit Schwefelammonium von einander getrennt.

Nachdem die von Molybdän und Wismuth befreite Lösung mittelst Chlorwasser oxydirt war, wurden die Ceritoxyde gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyde durch Ammoniak gefällt, und das Eisen von diesem Niederschlage mittelst Oxalsäure getrennt. (Diese Methode hatte sich durch vorläufige Untersuchungen als leichter und sicherer bewährt, als die Scheidung durch kohlensauren Baryt.) Aus den Ceritoxyden wurde dann noch eine nicht unbeträchtliche Menge (3,222 pC.) von Kieselerde sammt Spuren von Kalkerde durch nochmaliges Auflösen in Schwefelsäure und abermaliges Fällen mit Ammoniak abgeschieden.

Die Resultate waren :

Angewandtes Mineral 1,9492 Grm.

Kieselerde	0,3978	20,408	pC.
Ceritoxyde	1,2952	66,447	
Eisenoxyd	0,1034	4,773	$\dot{F}e$
Kalkerde	0,023	1,179	
Molybdän	0,0377	3,270	S_2Mo
Wismuth	0,006	0,184	S_3Bi
Schwefel (berechnet)	0,026 / 0,0012		
Wasser		5,293	
		101,55.	

Der bei der Analyse erhaltene Ueberschufs deutet darauf hin, dafs das im Fossil als Oxydul enthaltene Cer nach der Abscheidung zum Theil als Oxyd gewogen wurde, und in der That zeigte ein Versuch, dafs das Fossil ursprünglich keine Spur einer höheren Oxydationsstufe des Cers enthielt, während sich diese in den geglühten Ceritoxyden unzweifelhaft nachweisen liefs. Diese höhere Oxydationsstufe giebt nämlich beim Kochen mit Salzsäure Chlor, von dem sich noch 0,0001 Grm. mit völliger Schärfe dadurch nachweisen läfst, dafs man die mit dem Chlor gemengten salzsauren Dämpfe in Jodkaliumlösung leitet und das dadurch abgeschiedene Jod auf die gewöhnliche Art nachweist.

Es kam jetzt nur noch darauf an, das Verhältnifs der in den Ceritoxyden enthaltenen Basen festzustellen. Um diefs bewerkstelligen zu können sind folgende Bestimmungen nöthig: Erstens die Analyse des reinen oxalsauren Ceroxyduls, zweitens die Analyse des oxalsauren Ceritoxyduls, drittens die Analyse des oxalsauren Lanthanoxyds.

Um das zu diesen Analysen nöthige Cer- und Lanthansalz zu erhalten, wurde aus einer gröfseren Menge Cerit, nachdem alle Verunreinigungen von Molybdän, Wismuth, Kupfer, Eisenoxyd und Kalkerde entfernt waren, nach dem von Mosander angegebenen Verfahren das Cer von dem didymhaltigen Lanthan geschieden, wobei die Behandlung mit Chlor

6 Mal wiederholt, und das erhaltene Ceroxyduloxyd nach jeder Behandlung wieder in Salzsäure gelöst und mit Kali gefällt wurde. Das aufgelöste didymhaltige Lanthan zeigte sich schon das erste Mal beinahe ganz rein, das heifst, wieder mit Kali gefällt und für sich mit Chlor behandelt fast vollständig löslich. Der Cerniederschlag wurde zuletzt schön citrongelb, es liefs sich daraus durch fernere gleiche Behandlung kein Lanthan und Didym mehr ausziehen, und das erhaltene, sich vollständig wieder auflösende Lanthan gab nach dem Fällen mit Kali einen ganz weifsen Niederschlag, nicht aber einen nach einiger Zeit sich bräunenden, der auf einen Cergehalt hätte hindeuten können. Beide Präparate wurden von einer kleinen Menge Kieselerde gereinigt, die in Folge der wiederholten Behandlung mit Kali darin zurückgehalten war. Ebenso wurden aus dem Lanthanniederschlage vor dessen Umwandlung in oxalsaures Salz noch Spuren von Kalkerde entfernt.

Man hat bisher angenommen, dafs der durch wiederholte Einwirkung von unterchlorigsaurem Kali auf Ceroxydul gebildete gelbe Niederschlag Ceroxydhydrat sei. Bei der Aehnlichkeit, welche das Ceroxyd mit dem Manganoxyd darbietet, ist es indessen sehr wahrscheinlich, dafs jene hydratische Oxydationsstufe ein Oxyduloxyd ist. Um diese Frage zu entscheiden habe ich mich einer Methode bedient, welche Professor Bunsen*) ausführlich beschrieben hat. Von dem zum 7. Male mit Chlor behandelten, völlig ausgewaschenen reinen hydratischen Cerniederschlage wurde eine unbestimmte Menge in einem Kölbchen mit Salzsäure übergossen, und die erhaltene braune Flüssigkeit so lange in eine Jodkaliumlösung destillirt, bis die braune Farbe im Kölbchen verschwunden

---

*) Diese Annalen LXXXVI, 265, namentlich S. 285 ff.

war. Die Menge des aus dem Jodkalium frei gewordenen Jods betrug, nach der erwähnten Methode bestimmt, 0,49175 Grm. Da nun 1 Atom Ceroxyd bei der Behandlung mit Salzsäure 1 Atom Chlor, und dieses wieder 1 Atom Jod frei macht, so verhält sich 1 Atom Jod zu 1 Atom Sauerstoff wie die gefundene Jodmenge zu derjenigen Sauerstoffmenge im untersuchten Oxydhydrat, welche mit 2 Atom Ceroxydul zu 1 Atom Ceroxyd verbunden war. Führt man die Rechnung aus, so findet man für diese Sauerstoffmenge 0,0310 Grm. Wird nun noch die Menge Ceroxydul bestimmt, welche dem angewandten Niederschlage entspricht, so ist die Zusammensetzung des letzteren vollkommen festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde der Inhalt des Kölbchens mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag in neutrales oxalsaures Ceroxydul verwandelt, welches 1,2127 Grm. wog. In diesen 1,2127 waren der unten angeführten, damit angestellten Verbrennungsanalyse zufolge 0,7170 Ceroxydul enthalten, dessen aus der Sättigungscapacität der Oxalsäure berechneter Sauerstoffgehalt 0,08664 beträgt. Der Sauerstoff des ganz aus Oxydul bestehenden Niederschlags verhält sich daher zum Sauerstoff des theilweise in Oxyd verwandelten wie 8,664 zu 11,764, was dem einfachen Verhältnifs von 3 zu 4 am nächsten kommt, nämlich :

	gefunden	berechnet
Sauerstoff im Oxydul	8,75	8,66
Sauerstoff nach der Oxydation des Oxyduls	11,67	11,76

Diefs Verhältnifs aber entspricht genau der Formel $CeO + Ce_2O_3 + Aq$.

Nach diesen Erörterungen wende ich mich zu den Elementen, welche zur Bestimmung der einzelnen Ceritoxyde erforderlich sind.

Es wurden zunächst von dem reinen oxalsauren Ceroxydul 0,5275 Grm. durch Verbrennung mit Kupferoxyd ana-

lysirt, wobei 0,2073 Kohlensäure und 0,046 Wasser erhalten wurden; also 32,15 pC. Oxalsäure, 8,72 Wasser, 59,13 Oxydul. Und die Formel des Salzes = $\text{C}O_3$ CeO + HO.

Ebenso gab 0,2603 reines oxalsaures Lanthanoxyd, welches noch eine Spur von Didymoxyd enthielt, 0,1225 Kohlensäure und 0,0414 Wasser; also 38,49 pC. Oxalsäure, 15,90 Wasser, 45,61 Lanthanoxyd. Daraus die Formel : 2($\text{C}O_3$ LaO) + 3 HO.

Endlich wurde auch aus den bei der Analyse erhaltenen Ceritoxyden ein neutrales oxalsaures Salz dargestellt, von welchem 0,3249 Grm. bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1258 Kohlensäure und 0,0465 Wasser gaben; also 31,67 pC. Oxalsäure, 14,31 Wasser, 54,02 Oxydul. Daraus die Formel $\text{C}O_3$ RO + 2 HO.

Aus diesen 3 Analysen ergiebt sich :

das Atomgewicht des Cers zu 727,33
das des didymhaltigen Lanthans zu 432,29
das der in dem Fossile enthaltenen Ceritoxyde zu 673,12

Nennt man A das Atomgewicht des Cers und B das des didymhaltigen Lanthans, so bietet sich die einfache Bedingungsgleichung dar :

$$A - xA + xB = C,$$

worin C die eben bestimmte Menge des didymhaltigen Lanthans und Cers bedeutet, welche mit 100 Sauerstoff zusammentritt, x aber den Bruchtheil vom Ceratom ausdrückt, welcher durch einen gleichen Bruchtheil des Lanthanatoms im gemengten Atom beider ersetzt ist. Berechnet man aus

$$x = \frac{A - C}{A - B} = 0{,}1837$$

das Verhältnifs von Cer und Lanthan im Ceritatom, so ergiebt sich, dafs auf 593,71 des ersteren 79,41 des letzteren darin vorhanden sind, was dem Verhältnifs von 9 zu 2 ziemlich nahe kommt.

Ein gleiches Verhältnifs müssen die Bestandtheile des in der Analyse zu 66,447 gefundenen Ceritoxyds behaupten. Nimmt man, auf die oben gefundene Zusammensetzung des Ceroxyduloxydhydrats gestützt, an, dafs der zu 66,447 bestimmte Niederschlag das Cer ebenfalls als Oxyduloxyd enthielt, so müssen jene 66,44 pC. 56,075 Ceroxydul und 8,120 Lanthanoxyd entsprechen.

Für die Zusammensetzung des Cerits ergiebt sich daher

		Sauerstoff		
Kieselsäure	20,408	10,800		2
Ceroxydul	56,075	6,779	10,23	2
Didymhaltiges Lanthanoxyd	8,120	1,524		
Eisenoxydul	4,773	1,591		
Kalkerde	1,179	0,336		
Wasser	5,293	4,704*)		1
Schwefelmolybdän . . .	3,270			
Schwefelwismuth . . .	0,184			
	99,302			

Diefs entspricht der Formel :

$$2\ (\dddot{Si}\ \dot{R}_3) + 3\ Aq.$$

Heidelberg, den 26. März 1853.

*) Die Sauerstoffmenge des Wassers fällt etwas zu gering aus, weil der Wassergehalt aus dem Glühverluste bestimmt ist. Durch das Glühen des Cerits oxydiren sich Ceroxydul und Eisenoxydul unter Veränderung der Farbe theilweise zu Oxyduloxyd und Oxyd, der Glühverlust wird hierdurch verringert.

Ueber Jodbestimmung;

von *R. Kersting* zu Riga.

I. Jodbestimmung bei Gegenwart von Urin.

Der nächste Zweck meiner Versuche war, dem hiesigen Arzte G. Girgensohn eine sichere und einfache Methode zur Jodbestimmung für obigen Fall an die Hand zu geben. Girgensohn hatte sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie vollständig und wie schnell das in den Magen gebrachte Jod durch Urin wieder aus dem Körper geführt wird. Nach der gewöhnlichen Bestimmungsweise waren seine Resultate, trotz der gröfsten Sorgfalt, immer zu hoch oder zu gering ausgefallen, weil, wie sich nachher ergab, die Bestandtheile des Urins einerseits unwillkommene Lösung von Niederschlägen, andererseits wieder selbst Niederschläge mit Reagentien bewirkt hatten.

Bei dem grofsen Interesse, das die Medicin gegenwärtig dem Jod schenkt, dürfte die nachstehende Mittheilung meiner Resultate vielleicht auch zu anderen analytischen Arbeiten über Jod willkommen sein.

Die Bestimmung des Jodgehaltes in organischen Körpern läfst sich zwar in einzelnen Fällen direct ausführen, z. B. in Zuckerlösung (siehe die Abschnitte II. und III.). Meist aber zerfällt sie in zwei getrennte Arbeiten, nämlich in eine vorläufige Abscheidung von den störenden Bestandtheilen, und in die Darstellung einer einfachen Jodverbindung, welche entweder gewogen, oder durch Messung des verbrauchten Reagens der Menge nach bestimmt wird. Unerläfslich zeigt sich nach Obigem eine vorläufige Abscheidung des Jods bei Gegenwart von Urin.

Ich versuchte zuerst den gebräuchlichen Weg, indem ich Urin von bekanntem Jodgehalt mit Ueberschufs von Kali ein-

trocknete, durch halbstündiges Glühen an der Luft verbrannte, die kohlige Salzmasse mit Wasser auszog, und im Filtrat das Jod als Palladiumverbindung dem Gewicht nach bestimmte. (Nach Fresenius quant. Analyse §. 109.)

Das Gewicht des Jodpalladium stimmte mit dem zugesetzten Jod (0,050 Grm.) bis auf weniger als $^1/_2$ Milligramme überein. Bei einem zweiten Verbrennungsversuche hatte sich jedoch Cyankalium gebildet, welches sich in der wässerigen Lösung nach dem Ansäuren so wohl durch Blausäuregeruch, als auch durch einen blauen Niederschlag mit Eisenoxydulsalz verrieth. Aus anderweiten Versuchen hatte sich ergeben, dafs Cyanmetalle oder auch freie Blausäure das Jodpalladium auflösen. Daher ward diese Analyse als unzuverlässig verworfen.

Die übelriechende und zeitraubende Arbeit des Eindampfens und Verbrennens, so wie die Cyanbildung forderten zur Aufsuchung eines anderen Weges auf. Dieser fand sich in der Destillation mit Schwefelsäure.

Ich will zuerst zwei der entscheidenden Vorversuche anführen, um die Brauchbarkeit der folgenden Vorschrift zu begründen. (Versuch Nr. 30 c.) In eine gläserne Retorte wurden 20^{cc} englische Schwefelsäure, 20^{cc} Wasser and 20 Milligramme Jod als Jodnatrium gebracht. Es schied sich schon beim Mischen in der Retorte ein Theil Jod aus und färbte die Flüssigkeit röthlich. Nun wurden mit der Spiritusflamme 23^{cc} Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat war gelbbraun von Jod. Nach der Mafsmethode (III) enthielt es genau 20 Milligr. Jod. Der Rest in der Retorte verhielt sich wie concentrirte Schwefelsäure und zeigte keine Reaction auf Jod.

(Versuch Nr. 30 b.) Aus einem Gemisch von 20^{cc} englischer Schwefelsäure und 40^{cc} Urin wurden 45^{cc} abdestillirt. Die ersten 20^{cc} des Destillates waren gelblich gefärbt,

gaben mit Palladiumchlorür zwar eine schwache Bräunung, aber selbst nach 8 Tagen keine Fällung. Die letzten 25^{cc} des Destillats waren farblos, rochen stark nach schwefliger Säure, gaben mit Palladiumchlorür ebenfalls keinen Niederschlag. In der Retorte blieb ein brauner syrupdicker Rest von 15^{cc}. Derselbe enthielt viel schweflige Säure und setzte nach Verdünnung mit Wasser kohligen Schlamm ab.

Diese zwei Versuche lehren : 1) Wenn man Jodlösung mit Schwefelsäure destillirt, bis zur Concentration der letzteren, so wird das Jod, theils frei, theils als Jodwasserstoff, vollständig übergetrieben und kann im Destillat quantitativ bestimmt werden. 2) Bei gleicher Behandlung von Urin erhält man ein Destillat, dessen Bestandtheile die quantitative Jodbestimmung nicht durch Fällung von Palladiumverbindung stören.

Es wurden nun viele Destillationen mit Urin von bekanntem Jodgehalt vorgenommen, und im Destillat das Jod bestimmt, sowohl nach der Maafsmethode (II.), als durch Wägung des Jodpalladiums nach Fresenius quant. Analyse §. 119. Als Resultat ergab sich, dafs man bei Anwendung der nun zu beschreibenden Mafsregeln in weniger als zwei Stunden eine genaue Jodbestimmung im Urin fertig machen kann.

Vorschrift zur Jodbestimmung in Urin.

Destillation. Als Apparat dient eine gläserne Retorte, deren Bauch gegen 300^{cc} Inhalt hat. Auf ihren Hals wird eine Glasröhre von $^3/_4$ Zoll Weite und 2 bis 3 Fufs Länge als Kühlrohr geschoben. Hals und Rohr müssen einen stumpfen Winkel mit abwärts geneigten Schenkeln bilden, so dafs alles Flüssige im Halse nach der Retorte zurückfliefst. Das Kühlrohr wird am Retortenhalse mit Schweinsblase dicht umklebt und in seiner ganzen Länge mit Musselin umwickelt, welcher Behufs der Kühlung mit einem Pinsel feucht erhalten wird. (Ein

Liebig'sches Kühlrohr thut natürlich dieselben Dienste; ich zog hier das einfache Glasrohr der Durchsichtigkeit wegen vor, welche genaue Beobachtung des Ganges der Destillation möglich macht.) Ein Opodeldocglas dient als Vorlage.

Als wesentliches Material bedarf man jodfreie englische Schwefelsäure. Man überzeugt sich von der ausreichenden Reinheit des käuflichen Productes am besten dadurch, dafs man 40^{cc} desselben mit 10^{cc} Wasser mischt, 10^{cc} abdestillirt und versucht, ob das Destillat mit Palladiumchlorür einen Niederschlag hervorbringt.

Hat man Urin mit sehr geringem Jodgehalt, so übersättigt man ihn mit Kali und destillirt 200 bis 250^{cc} bis auf einen Rest von 20 bis 40^{cc} ab; das Destillat enthält kein Jod. Zu dem abgekühlten Rest giefst man ohne Schütteln 20^{cc} englische Schwefelsäure in die Retorte, fafst sie am Halse, taucht ihren Bauch unter kaltes Wasser und schwenkt ruhig hin und her, bis die beiden Schichten ohne starke Erhitzung gemischt sind. Bei stärkerem Jodgehalt mischt man direct 50 bis 100^{cc} Urin mit 20^{cc} Schwefelsäure. Die Destillation geht bei angemessener Spiritusflamme sehr leicht von Statten. Wegen der Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlensäure erfolgt sie ohne alles Aufstofsen. Man destillirt, bis sich im Kühlrohr weifse Dämpfe von Schwefelsäurehydrat zeigen. Das Destillat enthält Jodwasserstoff, alle flüchtigen Säuren des Urins, Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Einrichtung des Destillats zur quantitativen Bestimmung.

Die schweflige Säure mufs genau zu Schwefelsäure oxydirt werden. Dazu hat man sich drei Flüssigkeiten zu bereiten. 1) Gesättigte Chlorkalklösung. 2) Wässerige Lösung von schwefliger Säure oder saurem schwefligsaurem Natron. Man verdünnt einen Theil der concentrirten Lösung mit 100 Wasser.

3) Stärkekleister. Er wird durch Aufkochen von 1 Theil Stärke, $\frac{1}{10}$ englischer Schwefelsäure und 24 Wasser dargestellt.

Man setzt dem Destillat 1 bis 2 Tropfen Stärkekleister zu, tröpfelt darauf so lange Chlorkalklösung hinein, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint, und vertreibt die blaue Färbung wieder durch 1 oder 2 Tropfen schwaches schwefligsaures Wasser. Die Flüssigkeit ist nun fertig zu der Mafs- und Gewichtsbestimmung mit Chlorpalladium, welche in dem Abschnitt II genauer beschrieben ist.

Es darf hier nicht verschwiegen werden, dafs ich einmal im Retortenrückstande noch eine Spur Jod auf folgende Weise nachwies: Die dicke braune Flüssigkeit wurde mit fünf Theilen Wasser verdünnt. Es setzte sich ein schwarzer Bodensatz ab, dieser wurde ausgewaschen, mit Kalihydrat geglüht, das Salz mit Wasser gelöst und mit Stärke und Bromwasser vorsichtig versetzt. Es zeigte sich schwach violette Färbung. Dieser Rückhalt war jedoch so klein, dafs die Jodbestimmung im Destillat keinen Verlust anzeigte.

Zum Schlufs dürfte es noch von Nutzen sein, auch andere Versuche anzuführen, welche zur Abscheidung des Jods gemacht wurden und welche sich als unbrauchbar erwiesen.

Falsche Wege zur Jodbestimmung.

In den Annalen der Chemie und Pharmacie, Band XXII, Seite 166, sagt Osann: „Die Flüssigkeit, welche Chlor, Brom und Jod enthält, wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Jod im Destillat bestimmt.“ Kurz vorher sagte er aufserdem: „Um zu vermeiden, dafs sich Hydrobromsäure und Schwefelsäure in Brom und schweflige Säure zersetzen, welches nur dann statt findet, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, wird diese verdünnt, wo sich die Hydrobromsäure eben so wie die Hydrochlorsäure abscheidet.“

Da Osann die Säuren aus verdünnten Flüssigkeiten abdestillirt, und sogar die Concentration geflissentlich vermeidet, so kann er unmöglich alles Jod überdestillirt haben.

Ich mischte zur Entscheidung dieser Frage 50^{cc} wässerige Jodnatriumlösung ($\frac{1}{10000}$ Jodgehalt, also 5 Milligramme Jod) mit 1^{cc} englischer Schwefelsäure und destillirte langsam ab. Mit den ersten 10^{cc} ging violetter Joddampf über und das Destillat war braun von Jod. Die Maafsmethode (III) mit Quecksilberchlorid zeigte darin 1 Milligrm. Jod an. Im Retortenrest hingegen wies die Quecksilberlösung 4 Milligrm. Jod nach. Es war also mit $^4/_5$ der Flüssigkeit nur $^1/_5$ des ganzen Jodgehaltes überdestillirt, der gröfste Theil als Jodwasserstoff zurück geblieben.

Bei dieser geringen Flüchtigkeit des Jodwasserstoffes lag es nahe, die Destillation von freiem Jod zu versuchen. Ich destillirte von 20^{cc} gesättigtem Jodwasser die Hälfte ab, in der That zeigte der Retortenrest keine Spur Jod. Nun stellte ich eine Reihe von Versuchen an, um den Jodwasserstoff durch Destillation bei Gegenwart von oxydirenden Körpern zu zersetzen und das freie Jod leicht und vollständig überzutreiben. Dazu wurden nacheinander angewendet: Salpetersäure mit Schwefelsäure; chlorsaures Kali mit Salzsäure; unterchlorigsaurer Kalk mit Salzsäure; Chlorwasser und endlich Bromwasser. Alle diese Versuche erwiesen sich unbrauchbar. Wenn das Destillat $^1/_2$ bis $^7/_8$ der ganzen Flüssigkeit betrug, so enthielt es nur den einen Theil des Jods, der andere Theil hingegen fand sich, oxydirt zu Jodsäure, im Retortenrest. Jodsäure wurde dadurch nachgewiesen, dafs Stärkekleister, der für sich und mit Bromwasser keine Veränderung zeigte, durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure sich blau färbte.

Aufser der Destillation wurde auch der Weg der directen Fällung versucht.

Jodhaltiger Urin giebt mit Palladiumchlorür einen Niederschlag, welcher Palladiumjodür, ein organisches Palladiumsalz, und reducirtes Palladiummetall enthält. Abgesehen von der Schwierigkeit, das Jod aus diesem Gemenge genau abzuscheiden, ist diese Methode ganz unbrauchbar, weil immer ein Theil Palladiumjodür im Urin gelöst bleibt. Mit Palladiumchlorür im Ueberschufs versetzt, giebt das Filtrat mit Stärke und Brom- oder Chlorwasser keine Jodreaction. Dampft man es jedoch mit Kali ein, glüht und prüft die wässerige Salzlösung, so zeigt sich immer Jod, welches durch Palladium nicht gefällt war.

Ebenso wie das Palladiumjodür, zeigte sich auch das Kupferjodür in Urin löslich, kann also nicht zur Ausscheidung dienen.

Eindlich schien die Ausziehung des Jods mit Chloroform einigen Vortheil zu bieten. Rabourdin schlägt vor : 50^{cc} jodhaltigen Leberthran mit einigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure nebst 1^{cc} Chloroform zu schütteln. Das Chloroform nimmt freies Jod auf, färbt sich violett und setzt sich klar zu Boden. Dieser Versuch bestätigte sich zwar auch bei directer Behandlung von jodhaltigem Urin, mehrere Proben fielen aber bei gleichem Jodgehalt so verschieden aus, dafs es zwecklos erschien, die Prüfung nach der quantitativen Seite hin fortzusetzen.

II. Mafsbestimmung des Jod durch Palladiumchlorür.

Voraussetzungen. Wenn eine Jodmetalllösung mit Ueberschufs von Palladiumchlorür und etwas Salzsäure bei 60 bis 100° C. geschüttelt wird, so scheidet sich in wenigen Secunden das Jodpalladium als schwarze käsige Flocken ab. Die überstehende Flüssigkeit erscheint völlig klar und farblos, gerade wie bei der Silberbestimmung mit Chlornatrium. Ist hingegen Jod im Ueberschufs, so erfolgt die Abscheidung

viel langsamer und setzt sich zum Theil als schwarzer Ueberzug fest an die Gefäſswandung.

Wenn man 3^{cc} einer Jodkaliumlösung, die $\frac{1}{100000}$ Jod enthält, mit zwei Tropfen Palladiumchlorürlösung von $\frac{1}{1000}$ Palladiumgehalt mischt, so erfolgt starke Bräunung und durch Schütteln in der Wärme ein schwarzer Niederschlag. Es wurde hiernach $\frac{1}{30}$ Milligrm. Jod noch deutlich angezeigt. Bei einem Gehalt von $\frac{1}{1000000}$ Jod zeigt sich unter gleichen Verhältnissen noch eine schwache Bräunung, wenn man von Oben in das Reagensglas sieht. Das ist die Wirkung von $\frac{1}{300}$ Milligrm. Jod.

Umgekehrt: Drei Cubikcentimeter Palladiumchlorürlösung, die $\frac{1}{100000}$ Palladium enthält, wurden von 2 Tropfen Jodkalilösung ($\frac{1}{1000}$ Jod) stark braun gefärbt. Bei $\frac{1}{1000000}$ Palladium bringen 2 Tropfen Jodlösung auch noch Bräunung hervor, welche in einer Flüssigkeitsschicht von 2 bis 3 Zoll Dicke gesehen werden kann.

Diese Schärfe der Reaction, und die leichte, schnelle Abscheidung des Jodpalladiums bei richtiger Behandlung macht eine Maſsbestimmung sowohl des Jods, als auch des Palladiums möglich, welche an Genauigkeit und Bequemlichkeit mit der des Silbers und Chlors wetteifert.

Material. Zur Ausführung der Arbeit hat man drei Flüssigkeiten nöthig:

1) *Reine Jodkaliumlösung* von genau $\frac{1}{1000}$ Jodgehalt. Sie wird durch directe Wägung und Lösung in Wasser bereitet.

2) *Saure Palladiumchlorürlösung* von $\frac{1}{2870}$ Palladiumgehalt. Man bereitet sie aus dem Metall, indem man einen Theil desselben in Königswasser heiſs löst, das Salz bei 100° C. zur Trockne eindampft, dazu 50 Theile concentrirte Salzsäure und 2000 Theile Wasser setzt, und die Lösung klar abstehen läſst. Die genauere Bestimmung geschieht mit

der ersten Jodkaliumlösung auf die unten zu beschreibende Weise.

3) *Die zu prüfende Jodlösung.* Hat man die Jodverbindung trocken in passender Form, so löst man sie in wenig Wasser, bestimmt auf die sogleich zu schildernde Weise den Jodgehalt annähernd, verdünnt danach die übrige Lösung zu ungefähr $\frac{1}{1000}$ Jodgehalt und bestimmt nun noch einmal genau. War jodhaltiger Urin zu analysiren, so verwendet man das saure Destillat direct, welches nach I. erhalten wurde.

Arbeit. Die Fällung des Jodpalladiums, und somit die Bestimmung des Jodgehaltes, gelingt auf folgende Weise am besten: In ein weifses Medicinglas, das 100 bis 200^{cc} Inhalt hat, giefst man 10^{cc} der Palladiumlösung, verkorkt leicht und stellt das Glas in einen Topf mit heifsem Wasser (60 bis 100° C.) Nun giefst man aus der Bürette Jodlösung zu, schüttelt und erwärmt einige Sekunden. Von der bald klar abgestandenen Flüssigkeit giefst man etwas in zwei farblose Reagensgläser ab, so dafs beide etwa zwei Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun dem einen Glas noch einige Tropfen Jodlösung zusetzt, so kann man durch Vergleichung mit dem andern gut sehen, ob sie noch Bräunung hervorbringt. Man fügt nach Gutdünken die nöthige Menge Jod hinzu, schüttet die Proben wieder in das erste Gefäfs zurück, erwärmt, schüttelt, läfst abstehen, prüft wieder im Reagensglas und fährt so fort, bis eine neue Menge Jod keine Färbung mehr erzeugt. Zuletzt prüft man eine filtrirte Probe, und wenn diese weder von Palladium noch von Jodlösung merklich gebräunt wird, so kann sie kaum $\frac{1}{100000}$ Ueberschufs an Einem dieser Stoffe enthalten. Bei Prüfung von Urindestillat ergab sich kein merklicher Fehler, trotz dem, dafs diese Flüssigkeit für sich die Palladiumlösung schwach färbt. Eine solche Mafsbestimmung in der zurecht gemachten Jodlösung konnte in 10 bis 15 Minuten ausgeführt werden.

Aufserdem hielt ich ein ausgewaschenes und gewogenes Filter bereit, in welchem ich das Jodpalladium sammelte und zur Vergleichung dem Gewichte nach bestimmte.

Gilt es, eine Palladiumbestimmung zu machen, etwa die zur genaueren Verdünnung der rohen Lösung Nr. 2, so fällt man 10^{cc} davon mit der Jodlösung Nr. 1. Jeder Cubikcentimeter der letzteren entspricht 0,42 Milligrm. Palladium.

Gilt es, den Jodgehalt der Lösung Nr. 3 zu bestimmen, so mufs genau titrirte Palladiumlösung Nr. 2, zu deren Vollendung so eben das Nöthige gesagt wurde, angewendet werden. Jeder Cubikcentimeter derselben entspricht 1 Milligrm. Jod. Aus der Menge der verbrauchten Jodlösung berechnet man den Jodgehalt der ganzen untersuchten Flüssigkeit.

Beimengungen, welche nicht stören.

Um diese zu ermitteln, wurde eine Reihe von Versuchen auf folgende Weise angestellt : 5^{cc} Palladiumlösung (Nr. 2) wurden erwärmt und mit 5^{cc} Jodlösung (Nr. 1) gemischt. Ohne fremden Zusatz schieden sich diese Mengen rein ab. Die Lösung reagirte weder auf Palladium, noch auf Jod. Wurden nun der Jodlösung andere Körper zugemischt, so zeigten sich einige *nicht* störend. Nämlich : Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure. Ferner die neutralen Kali-, Natron-, Ammoniaksalze dieser Säuren, ebenso Chlorcalcium, Chlorzink, Bleizucker. Endlich folgende organische Stoffe : Zucker, Harnsäure, das Destillat von Urin mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Citronenöl, Stärkekleister. Brominatrium wirkte bei Gegenwart von Essigsäure in gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht störend. Bei Gegenwart von freien Mineralsäuren und beim Erhitzen hingegen wurde Jodpalladium gelöst. Wenn daher Brommetall zugegen ist, so mufs man die Palladiumlösung nach dem Abmessen mit Kali neutralisiren, mit Essigsäure schwach sauer machen und die Fällung in gewöhnlicher Temperatur vornehmen.

Störende Beimengungen. Als solche zeigten sich : Freie Alkalien, welche Palladiumoxydul fällen, freies Chlor, Brom und Jod, Cyan, viel Salpetersäure in der Hitze, schweflige Säure. Diese Substanzen lösen Jodpalladium auf, verhindern also die Fällung.

Fast alle diese Störungen lassen sich indessen beseitigen. Die Alkalien sättigt man mit Schwefelsäure. Das freie Chlor, Brom und Jod wandelt man durch vorsichtigen Zusatz von wässeriger schwefliger Säure bei Gegenwart von 1 bis 2 Tropfen Stärkekleister (wie in I beschrieben wurde) in Wasserstoffsäuren um, und sättigt diese bei gar zu grofsem Ueberschufs mit Kali. Schweflige Säure wird wiederum durch Chlorkalklösung und Salzsäure vorsichtig zu Schwefelsäure oxydirt.

In den beiden letzten Fällen giebt Stärkekleister den Sättigungspunkt genau an. Beginn der Blaufärbung ist Chlorüberschufs, Verschwinden derselben bei Zusatz von schwefliger Säure ist Chlorsättigung.

III. Mafsbestimmung des Jods durch Quecksilberchlorid.

Diese Methode ist eben so scharf und zugleich bequemer auszuführen, als die vorher beschriebene. Leider kann sie jedoch in Gemengen nur eine seltene Anwendung finden, wie sich aus der Aufzählung der störenden Substanzen ergeben wird.

Voraussetzungen.

1) Quecksilberchlorid entfärbt blaue Jodstärke durch Bildung von Quecksilberjodid und Chlor.

2) Wenn Jodwasserstoffsalze und Jodstärke gemischt sind, so zersetzt die Quecksilberchloridlösung zuerst die Salze, und die Entfärbung der Jodstärke erfolgt zuletzt.

3) Wenn die Lösung so verdünnt ist, dafs sie nur $\frac{1}{10000}$ Jod enthält, so bleibt das gebildete Quecksilberjodid gelöst, und die Entfärbung der Jodstärke erfolgt in klarer Flüssigkeit mit sehr scharfer Grenze.

Aus diesen Erscheinungen geht hervor, dafs die Menge der zur Entbläuung gebrauchten Quecksilberlösung das genaue Mafs für den Jodgehalt der Flüssigkeit abgiebt.

Material. Zur Ausführung der Arbeit hat man sich fünf Flüssigkeiten zu verschaffen :

1) Reine Jodkaliumlösung von $\frac{1}{10000}$ Jodgehalt. Man löst 1,308 Grm. geglühtes Jodkalium in Wasser zu 100^{cc} Flüssigkeit. Diese Lösung enthält $\frac{1}{100}$ Jod. Hiervon 10^{cc} mit Wasser gemischt zu 1000^{cc} giebt eine Lösung von $\frac{1}{10000}$ Jodgehalt.

2) Bromwasser (mit $\frac{1}{1000}$ Br). Das mit Bromüberschufs geschüttelte Wasser enthält ungefähr $\frac{1}{32}$ Brom, dieses mit Wasser zu 50 Mafsen verdünnt giebt Lösung von $\frac{1}{1000}$ Brom. Der Bromgehalt braucht keineswegs genau zu seyn.

3) Stärkekleister (mit $\frac{1}{24}$ Stärke). Er wird, wie schon in I. angegeben wurde, durch Aufkochen von 1 Theil Stärke mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure und 24 Wasser bereitet. Die schleimige Flüssigkeit in verkorkter Flasche am kühlen Ort aufbewahrt hält sich Monate lang. Nur mufs man nach längerer Aufbewahrung kurz vor dem Gebrauch einen Theil aufkochen.

4) Quecksilberchloridlösung mit $\frac{1}{1000}$ HgCl. Man löst 1 Grm. des Salzes in 1000 Grm. Wasser warm auf. Die genaue Bestimmung geschieht mittelst der Jodkaliumlösung Nr. 1.

5) Die zu prüfende Jodlösung. Hat man das Jod in passender Verbindung, so löst man diese in wenig Wasser, bestimmt auf die anzugebende Weise den Jodgehalt annähernd, verdünnt darauf die Lösung zu ungefähr $\frac{1}{10000}$ Jodgehalt, und wiederholt nun die Bestimmung mit genauer Grenze.

Die Arbeit beginnt mit Ermittelung der Menge Sublimatlösung, welche 1 Gewichtstheil Jod sättigt. Dazu schüttet man 100cc Jodlösung Nr. 1, d. i. 0,010 Grm. Jod in ein weifses Becherglas, das 1 bis 2 Liter Wasser fafst, setzt 10 Tropfen Stärkekleister und 10 Tropfen Bromwasser zu. Die Flüssigkeit erscheint tief blau. Nun giefst man bei stetem Schütteln der Jodlösung so lange Sublimatlösung aus der Burette zu, bis die blaue Färbung vollkommen verschwunden ist. De Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter entspricht einer Menge von 0,010 Grm. Jod, und wird an dem Vorrathsgefäfs der Sublimatlösung bemerkt. Nach meinen Versuchen wurden 10cc Sublimatlösung verbraucht, also auf 1 Milligrm. Jod 1,1cc.

Wenn man auf gleiche Weise die unbekannte Jodlösung Nr. 5 behandelt, so giebt das Mafs der bekannten Sublimatlösung den Jodgehalt an.

Beimengungen, welche nicht stören, wurden durch eine Reihe von Versuchen auf folgende Weise ermittelt : 50cc Jodlösung Nr. 1, welche für sich 5,5cc Quecksilberchloridlösung zur Sättigung brauchten, wurden mit dem zu prüfenden Körper gemischt, nach obiger Vorschrift gebläut und mit Sublimatlösung entfärbt. Der Erfolg blieb ungeändert bei Zusatz von neutralem schwefelsaurem, phosphorsaurem, salpetersaurem Natron, schwefelsaurem Ammoniak, essigsaurem Bleioxyd, ferner von concentrirter Essigsäure und Zucker. Die Beimischung betrug bei diesen Versuchen das 10- bis 20fache des Jodgehaltes.

Freies Jod konnte genau bestimmt werden, wenn man es in Wasser vertheilte, so viel wässerige schweflige Säure zusetzte, bis die Lösung farblos war, die gebildeten Säuren mit Kali neutralisirte, und nun auf die oben angegebene Weise verfuhr.

Als störende Beimengungen zeigten sich : freie Mineralsäuren; auch Essigsäure und ihre Salze, wenn die Menge

der letzteren die des Jods um das Zwanzigfache überstieg. Am Wichtigsten ist, dafs salzsaure und bromwasserstoffsaure Salze gleichfalls stören. Alle diese Stoffe bedingen eine gröfsere Menge von Sublimatlösung zur vollständigen Entbläuung der Jodstärke. Freie Alkalien hingegen, stark desoxydirende Säuren, wie schweflige Säure, verschiedene organische Körper (auch Urin), stören die Reaction dadurch, dafs sie die Jodstärke direct entfärben.

Wie man bei Abwesenheit störender Substanzen diese Jodbestimmung in eine Quecksilberbestimmung umwandeln kann, das ist schon durch die Beschreibung der Arbeit mit der Quecksilberlösung Nr. 4 angedeutet.

Anhang zu den Mafsbestimmungen.

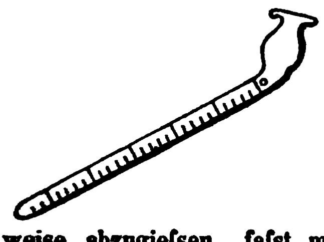
Um von nutzlosen Versuchen abzuhalten, will ich noch anführen, dafs ich zwei andere Wege zur Jodbestimmung geprüft habe. Der erste basirte sich auf die Löslichkeit des schwarzen Jodpalladiums in verdünntem Ammoniak zu farblosem basischem Einfach-Jodpalladium-Ammoniak. Es gelang nicht, die Grenze der Entfärbung scharf zu bestimmen; zumal da sich stets eine geringe Menge braunes Palladiumoxyd abschied. Der zweite Weg gründete sich auf die Entfärbung der Jodstärke durch freies Chlor oder Brom, indem sich Dreifach-Chlorjod oder Fünffach-Bromjod bildet. Wenn man eine jodhaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Stärkelösung und darauf mit Bromwasser tropfenweise mischt, so erscheint zuerst eine tiefblaue Färbung. Diese wird bei jedem Tropfen dunkler, geht durch Violett in Braun über und von da in Hellgelb. Der Punkt der Bräunung eignet sich einigermafsen zur Grenzbestimmung; er ist jedoch nicht allein von den Mengen, sondern auch von der Dauer der Einwirkung abhängig, daher nur zu ganz groben, etwa vorläufigen Jodbestimmungen tauglich.

Ueber eine neue Burette;

von *Demselben*.

Seit vorigem Herbst bediene ich mich zur Ausführung von Mafsanalysen einer Burette, welche weniger zerbrechlich, bequemer zu handhaben, und leichter darzustellen ist, als die bisher gebrauchten. Bei solchen Vorzügen dürfte ihre Bekanntmachung manchem Analytiker willkommen seyn.

Aus der beistehenden Figur leuchtet ein, dafs die einfache Röhrenform gröfsere Festigkeit und sichereres Anfassen möglich macht, als die Kannenform mit langer Tropfröhre. Man füllt das Gefäfs zum Gebrauche durch die einzige Oeffnung mit der Reagensflüssigkeit bis an den Nullpunkt. Um tropfenweise abzugiefsen, fafst man es in der Mitte des langen Schenkels, richtet diesen horizontal und den kurzen aufwärts. Durch Drehung um die Achse des langen Schenkels kann man nun einen Theil der Flüssigkeit in die Ausbauchung des kurzen laufen lassen, dort bleibt sie, auch wenn das Ende des langen Schenkels wieder geneigt wird, und kann nun leicht in einzelnen Tropfen ausgegossen werden. Die Ausgufsstelle bestreicht man am unteren Rande mit etwas Talg.



Die einfache Oeffnung mit starkem Rande gestattet ein dichtes Verkorken, und so eignet sich dieses Gefäfs auch zur längeren Aufbewahrung von titrirten Flüssigkeiten.

Ich will noch kurz anführen, wie sich ein Jeder meine Burette selbst anfertigen kann. Ein Glasrohr, ¼ bis ⅜ Zoll weit, 20 Zoll lang und von ¼ bis ⅜ Linie Wandstärke wird zuerst vor der Blaslampe an dem einen Ende zugeschmolzen.

Darauf biegt man vier Zoll von diesem Ende mit möglichst kurzer Krümmung ein Knie im Winkel von 45 Grad. Dicht hinter der Biegung erhitzt man nun den kurzen Schenkel, und bläst die Stelle zu einer zollweiten Kugel auf. Einen halben Zoll hinter der Kugel schneidet man das zugeschmolzene Ende ab, und erweitert den Rand der Oeffnung, wie den einer Medicinflasche. Wenn man nun auch das Ende des langen Schenkels zuschmilzt, so ist das Gefäfs bis zur Anbringung des Mafsstabes fertig.

Riga, December 1852.

Ueber die künstliche Darstellung des Greenockits und einige andere Kadmium-Verbindungen;

von Dr. *E. Schüler.*

Versuche, die ich über einige Verbindungen des Kadmiums im Laboratorium zu Göttingen anstellte, haben einige Thatsachen dargelegt, die in der chemischen Geschichte dieses Metalls noch nicht bekannt waren und deren Beschreibung ich zum Gegenstand meiner Inaugural-Dissertation wählen durfte. Das Folgende ist ein Auszug aus derselben.

1. *Krystallisirtes Schwefelkadmium.* — Diese Verbindung kommt bekanntlich als sehr seltenes Mineral in England krystallisirt vor und wird Greenockit genannt. Es ist mir gelungen, sie auch künstlich krystallisirt zu erhalten.

Reines Schwefelkadmium, erhalten durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, wurde scharf getrocknet, mit fünf Theilen kohlensaurem Kali und einer gleichen Quantität Schwefel innig gemengt, und in einem Porcellantiegel, der sich in einem

hessischen Thontiegel befand, etwa eine Stunde lang einer nicht allzuhohen Temperatur ausgesetzt, dann der Tiegel möglichst langsam erkalten gelassen. Als das Schwefelkalium ausgewaschen wurde, fand sich das Schwefelkadmium am Boden des Tiegels in Krystallen angesammelt. Es wurde auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen und getrocknet.

Um sicher zu seyn, dafs der so erhaltene Körper in der That reines, krystallisirtes Schwefelkadmium sey, unterwarf ich ihn der Analyse. Hierzu wurde eine bestimmt abgewogene und bei 100° C. getrocknete Quantität in Chlorwasserstoffsäure gelöst, aus der klaren Lösung das Kadmium als kohlensaures Oxydhydrat gefällt, abfiltrirt und nach wiederholtem Auswaschen getrocknet. Die trockne Verbindung wurde einer starken Glühhitze ausgesetzt, nachdem vorher das Filtrum für sich mit Salpetersäure zusammen eingeäschert worden, um so alle organische Substanz vollkommen zu zerstören, welches bei der sehr leichten Flüchtigkeit des metallischen Kadmiums zur Vermeidung eines etwaigen Verlustes unbedingt nöthig ist.

0,405 Grm. gaben auf diese Weise 0,361 Grm. Kadmiumoxyd, enthaltend 0,316 Kadmium, also aus der Differenz 0,089 Schwefel, oder in Procenten 77,9 Cd und 22,1 S.

Die Verbindung war hiernach reines Schwefelkadmium, dessen berechnete procentische Zusammensetzung Cd 77,88 + S 22,22 ist.

Das auf diesem Wege erhaltene Schwefelkadmium entwickelte beim Uebergiefsen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vorübergehend einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff, worauf die Säure in der Kälte ohne sichtliche Einwirkung blieb. Concentrirte Salzsäure löste die Krystalle schon in der Kälte leicht, unter heftiger Schwefelwasserstoffentwicklung. Das übrige Verhalten war dasselbe wie von

dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Kadmiumsulfuret bekannt ist.

Das spec. Gewicht dieser Krystalle fand ich zu 4,5, während bei den in der Natur vorkommenden Krystallen, dem Greenockit, dasselbe zu 4,8 (Breithaupt *)) gefunden wurde. Auch die Härte stimmt mit der des Minerals sehr gut, indem einzelne Krystalle, auf Kalkspath gerieben, deutliche Spuren zurückliefsen, während bei einem Versuch auf Flufsspath keine Einwirkung zu bemerken war, selbst nicht mit Hülfe einer ziemlichen Vergröfserung. Hiernach wäre also seine Härte ebenfalls 3,5.

Da die Vergleichung der Eigenschaften künstlich dargestellter Verbindungen mit denen natürlich vorkommender in mehrfacher Hinsicht von Interesse ist, so habe ich die Formverhältnisse dieses künstlichen Greenockits unter dem Mikroscop einem genauen Studium unterworfen und will nun die darüber gemachten Beobachtungen hier mittheilen.

Was zuerst die Gröfse dieser Krystalle betrifft, so war diese sehr abweichend. Von den nur mit Mühe erkennbaren Krystallindividuen, bis zu den weiter unten zu erwähnenden, mit ziemlicher Schärfe mefsbaren, fanden die unmerklichsten Uebergänge statt. Bei jenen fanden sich nur wenige einfache Formen, meist waren es reguläre sechsseitige (E) **)) Prismen mit einer sechsflächigen Zuspitzung. Die gröfser ausgebildeten Krystalle hingegen zeigten sich nur sehr selten isolirt, fast immer, theils in reiner Form, theils verschieden mit einander combinirt, erschienen sie nach einem bestimmten Gesetze gruppirt, und zwar der Art, dafs die Verbindungsebene der einzelnen Krystalle senkrecht gegen die Hauptaxe gerichtet war. Hierbei erschienen die aufeinander folgenden

---

*) Pogg. Ann. LI, 515.

**) Hausmann, Handb. d. Mineralog.

Formen gegen einander verdreht, wo dann die Kanten der vorhergehenden gegen die Flächen der folgenden gestellt waren, wodurch das Ganze ein perlschnurartiges Ansehen erhielt. An diese einfachen Ketten schlossen sich zur Seite ähnliche, welche immer neben einem tiefer stehenden Krystalle anfingen.

Sämmtliche Krystalle der Reihen waren gewöhnlich sehr scharf ausgebildet, und die Flächen zeigten bei vielen eine sehr vollkommene Spiegelung, wefshalb sie sich auch zur Messung am besten eigneten. Zu diesen Messungen bediente ich mich eines vortrefflichen Mikroscopgoniometers, das mir Hr. Prof. von Waltershausen zur Verfügung zu stellen die Güte hatte. Die Bestimmungen der resp. Winkel können zwar auf eine sehr grofse Genauigkeit nicht Anspruch machen, dennoch gestattete die aufserordentliche Schärfe der Ausbildung einzelner Formen eine ziemliche Annäherung an die von Breithaupt*) und Descloizeaux mit dem Reflexionsgoniometer gemessenen Winkel des natürlich vorkommenden Minerals. Wie diefs bei Messungen unter dem Mikroscope zu geschehen pflegt, so wurden auch hier die ebenen Winkel an der Basis, resp. Spitze der gleichschenkligen Seitenflächen, der entsprechenden Bipyramidaldodekaëder gemessen. Hieraus und aus dem Winkel der gemeinsamen Grundfläche (hier des regulären Sechsecks) lassen sich dann bekanntlich nach Sätzen der sphärischen Trigonometrie die sphärischen Winkel, und ferner durch einfache Rechnung das Axenverhältnifs leicht finden.

Um möglichst die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zu compensiren, wurden sowohl alle drei Winkel des Dreiecks gemessen, als auch aus wenigstens zwanzig Messungen das arithmetische Mittel genommen. Ich will hier nur noch

---

*) Hausmann, Handb. d. Mineral. Thl. II, S. 114. 115.

bemerken, dafs die bei den verschiedenen Messungen gefundenen Winkel nur unbedeutende Abweichungen zeigten, was zugleich als Controle dienen kann für die mögliche Schärfe der Bestimmungen.

Auf diese Weise ergab sich aus zwanzig Messungen der ebenen Dreieckswinkel :

67°24′ für jeden Basiswinkel, hieraus ergiebt sich der Winkel an der Spitze zu 45°12′. Die Messung hatte ergeben 45°8′15″.

Aus diesen Daten berechnet sich der sphärische Grundkantenwinkel zu 87°14′18″, demnach ist der Winkel, den die Endflächen mit den Seitenflächen bei dieser Form machen, 136°22′51″, und der Winkel, den diese Seitenflächen mit den verticalen Flächen des (E.) Prisma bilden, 133°37′9″.

Aus diesen Messungen wird es wahrscheinlich, dafs die vorhergehende Form als Primärform angenommen werden mufs.

Ein zweiter Krystall, den man schon auf den ersten Blick als einem andern Axenverhältnisse angehörig betrachten mufste, gab bei einer damit vorgenommenen Messung : für den ebenen Basiswinkel der Seitenflächen 74°59′ (Mittel aus fünfundzwanzig Messungen), ferner für den Winkel an der Spitze 29°57′. Die Rechnung ergiebt 30°2′. Hieraus folgt für den sphärischen Grundkantenwinkel 124°37′4″; und für den Winkel, den die Seitenflächen mit einander bilden : 127°26′, also für den Winkel, den eben diese Seitenflächen mit den Endflächen des Prismas machen, 152°18′32″; so wie für die Neigung der Endflächen gegen die Seitenflächen 117°41′28″.

Hiernach kommt das Axenverhältnifs 1 : 2 dieser Form ohne Zweifel zu.

Aufser diesen hier näher bestimmten Pyramiden, finden sich noch andere, die jedoch nur in sehr schmalen Combina-

tionsflächen sichtbar waren, und deſshalb wegen der unbedeutenden Gröſse der Krystallindividuen nicht gemessen werden konnten.

Von allen beobachteten Formen finden sich die oben beschriebenen am Ausgezeichnetsten ausgebildet; und wiederum die Primärform, wie dieſs zu erwarten, gewöhnlich mit noch vollkommeneren Flächen als die durch die AE½ Flächen *) gebildete. Beide Formen fanden sich meist an ein und demselben Individuo vereinigt, wo dann die Flächen AE½ noch eine sehr scharf ausgeprägte Reifelung wahrnehmen lieſsen, parallel den Grundkanten. Bei einigen Formen waren auch die Endflächen recht deutlich zu erkennen.

Ich muſs hier eines Umstandes noch Erwähnung thun, der mir einige Beachtung zu verdienen scheint. Bei dem krystallisirten Schwefelkadmium, wie es sich in der Natur findet, zeigt sich die Erscheinung des Hemimorphismus in sehr ausgezeichnetem Grade **), wohingegen bei den Krystallen, wie ich sie auf künstlichem Wege erhielt, sich nichts derartiges wahrnehmen lieſs. Die Flächen waren hier an beiden Enden vollkommen gleichmäſsig ausgebildet. Zuweilen bemerkt man jedoch, daſs einige Flächen sich auf Kosten der andern bedeutend vergröſsert fanden, wodurch die Krystalle, wie dieses bei Formen des monotrimetrischen ***) Krystallisationssystems nicht selten der Fall zu seyn pflegt, ein verzogenes Ansehen erhielten.

Ferner ist es ein beachtenswerther Umstand, daſs bei dem künstlich dargestellten Greenockit sich nicht allein diese holoëdrischen Formen zeigen wie bei dem natürlichen Mineral,

---

*) Siehe Hausmann, Handb. d. Mineralog.

**) Breithaupt, Pogg. Ann. LI, 515.

***) Hexagonalen, Naum.

sondern hier fanden sich auch noch verschiedene hemiëdrische Gestalten.

Leider liefsen sich diese nicht näher bestimmen, da wegen der mikroscopischen Beschaffenheit der Krystalle eine Messung mit dem Reflexionsgoniometer nicht vorgenommen werden konnte.

Unter den hemiëdrischen Formen waren aber vorzüglich ausgezeichnet: Pyramiden mit einer dreiflächigen Zuspitzung der Endecken, bewirkt durch eine rhomboëdrische Ausbildung der abwechselnden Flächen des Bipyramidaldodekaëders; ferner solche Formen, deren untere Hälfte ein sehr spitzes Rhomboëder zeigte, wohingegen die obere Hälfte von einem regulären Prisma gebildet wurde, wodurch die Krystalle ein scepterartiges Ansehen erhielten; auch reine, sehr spitze Prismatoïde waren sehr deutlich wahrzunehmen; dann zeigten sich ferner verschiedene Bipyramoïde *), mit einer Zuspitzung ihrer Endecken.

Fast bei allen im Vorhergehenden aufgeführten Formen findet sich bei einzelnen Krystallindividuen eine Erscheinung, die bis jetzt hauptsächlich bei künstlichen Bildungen beobachtet wurde, und worauf Hausmann schon mehrfach in einigen sehr interessanten Abhandlungen die Aufmerksamkeit gelenkt hat**).

Ich meine hier die Eigenthümlichkeit, dafs an einigen Krystallen die Kanten und Ecken oft mit grofser Schärfe ausgebildet sind, während der mittlere Theil der Flächen, gleichsam die Füllung, ein zerfressenes unzusammenhängendes Ansehen hat, welche Erscheinung in der Natur unter andern oft auch an dem Bergkrystall recht ausgezeichnet wahrzu-

*) Scalenoëder Naum.

**) Comment. de usu exper. met. ad disquisit. geol. adj. Comment. Soc. Reg. scient. Gott. rec. Vol. VIII, 141.

nehmen ist. Gleich wie bei diesem, so war auch bei dem Greenockit dieser Mangel oft so weit vorgeschritten, dafs dadurch die Krystalle als Zwillinge erschienen, indem sich mehrere einzelne Individuen, mit ihren Pyramidenflächen aneinander gelagert, vereinigten zu einem gröfseren Krystall.

Aufser dem im Vorhergehenden mitgetheilten Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem Schwefelkadmium, wurde von mir noch der Weg versucht, auf dem es Durocher *) gelungen war, mehrere natürlich vorkommende Schwefelverbindnngen krystallisirt zu erhalten. Das Verfahren bestand kurz in Folgendem :

Ueber krystallisirtes Chlorkadmium wurde in einer schwer schmelzbaren Glasröhre ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoff geleitet, während die Röhre einer möglichst hohen Temperatur ausgesetzt blieb. Da die Chlorverbindung des Kadmiums bei höherer Temperatur flüchtig ist, so mufste der Wahrscheinlichkeit nach so das Kadmiumsulfuret krystallisirt zu erhalten seyn; und in der That hatten sich auch auf diesem Wege im Ganzen recht deutliche Krystalle gebildet, allein ihre Gröfse war zu gering, um eine Messung damit vornehmen zu können. Die Formen waren meist (E) Prismen mit sechsflächiger Zuspitzung.

Auf keinem der beiden hier angegebenen Wege war es möglich, die Zinkblende krystallisirt zu erhalten; immer entstand ein bräunliches Pulver, welches selbst bei sehr starker Vergröfserung nichts von Krystallisation wahrnehmen liefs.

Nicht immer gelingt es, durch Schmelzen von Kadmium mit Schwefel und einem kohlensauren Alkali das Schwefelkadmium in Krystallen zu erhalten. Es kommt hier vorzüglich sowohl darauf an, dafs die Temperatur während der Schmelzung

---

*) Compt. rend. XXXII, 823.

nicht zu hoch sey, sowie auch, dafs nicht durch Zusatz von Kohlenpulver zu dem Gemenge die Bildung von unterschwefligsaurem Alkali verhindert werde. Versäumt man diese Vorsichtsmafsregeln, so erhält man ein Kadmiumsulfuret, welches eine von der vorhin beschriebenen wesentlich abweichende Form besitzt. Es bilden sich nämlich dann breite, gelbe, durchscheinende, glimmerartige Blättchen, welche sich in sehr zarte Lamellen spalten lassen. Ich erhielt solche Blätter, welche durch zufällige Beimengung von Eisen in der Farbe verschieden nüancirt waren, von einer schön granatrothen bis zur reinsten gelben Färbung.

Verhalten des schwefelsauren Kadmiumoxyds in Wasserstoffgas. — Der Umstand, dafs sich aus dem trockenen schwefelsauren Zinkoxyde bei der Behandlung mit Wasserstoffgas in der Hitze das Oxysulfuret dieses Metalles bildet, veranlafste mich, zu untersuchen, wie sich dagegen das entsprechende Kadmiumsalz unter gleichen Umständen verhalte.

Hierzu wurde trockenes schwefelsaures Kadmiumoxyd (auf dieselbe Weise wie diefs bei der Darstellung von krystallisirtem Schwefelkadmium mit der Chlorverbindung dieses Metalls geschehen) in einer Glasröhre einer starken Rothgluth ausgesetzt, während trockenes Wasserstoffgas darüber geleitet wurde.

Hierbei zeigte sich nun, dafs sich das Kadmium wesentlich von dem Zink verschieden verhielt, indem sich bei ihm kein Oxysulfuret, sondern reines Schwefelkadmium bildete, während zugleich ein Theil des Metalls regulinisch ausgeschieden wurde. Das regulinische Kadmium bildete auch hier kleine Tropfen, welche mit glänzenden Facetten umgeben waren.

---

2. *Krystallisirtes Kadmiumoxyd.* — Man erhält es, wenn man salpetersaures Kadmiumoxyd einer starken Glühhitze aussetzt. Das so abgeschiedene Oxyd sieht ganz anders aus, wie das z. B. aus dem kohlensauren Salz dargestellte. Es ist bei auffallendem Licht dunkel blauschwarz, bei durchfallendem aber dunkelbraun, mit einem Stich ins Violette. Sein Pulver ist dunkelbraun. Schon mit bloſsen Augen erkennt man seine krystallinische Beschaffenheit. Unter dem Mikroscop bei 100facher Vergröſserung sieht man sehr deutlich, daſs es aus scharf ausgebildeten Octaëdern besteht, allem Anschein nach dem regulären System angehörend.

---

3. *Ammoniaksalz und Ammonium-Doppelsalz des Kadmiums.* — Wie bekannt erhält man, wenn Kadmium in Salzsäure gelöst und kaustisches Ammoniak zugesetzt wird, anfangs einen Niederschlag, welcher reines Kadmiumoxydhydrat ist und sich im Ueberschuſs von Ammoniak wieder zu einer klaren Flüssigkeit löst, aus welcher Lösung sich in dem Maſse, wie das Ammoniak verdunstet, Krystallkrusten absetzen. Dieselbe krystallinische Verbindung bildet sich nun aber auch, wie ich gefunden habe, wenn man, statt das Ammoniak an der Luft verdunsten zu lassen, dasselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sättigt. Es fällt dann ein feines Pulver nieder, welches sich sehr leicht absetzt, und unter dem Mikroscop in kleinen, scharf ausgebildeten Octaëdern erscheint, die dem isometrischen Krystallisationssysteme anzugehören scheinen.

Diese Verbindung läſst sich leicht und vollkommen auswaschen, da sie in kaltem Wasser äuſserst schwer löslich ist. Kalilauge damit in Berührung gebracht, verursacht alsbald einen deutlichen ammoniakalischen Geruch, selbst auch dann, wenn diese ziemlich verdünnt ist und man die Tempe-

ratur nicht steigert. Auf Platinblech erhitzt schmilzt diese Doppelverbindung schon bei nicht sehr hoher Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer blättrigen krystallinischen Masse erstarrt. Während des Schmelzens verflüchtigt sich ein Theil der Verbindung, und es läfst sich dieselbe nach länger fortgesetztem Erwärmen ohne Rückstand sublimiren. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so zeigen sich im Wesentlichen dieselben Erscheinungen. Das Salz ist vollkommen wasserfrei.

1,065 Grm., welche einer Analyse unterworfen wurden, lieferten :

Cd	0,413	38,81
Cl	0,267	25,06
	0,680	63,87
NH^3	0,385	36,13
	1,065	100,00

Hiernach wäre für diese Verbindung die Formel 3 NH^3 + CdCl anzunehmen, deren berechnete proc. Zusammensetzung seyn würde :

39,21	Cd
24,94	Cl
35,85	NH^3
100,00	

Bei dem Zink bildet sich diese Verbindung nicht, ebensowenig hat die folgende mit der entsprechenden Zinkverbindung in ihrem äufsern Verhalten einige Aehnlichkeit.

Das Doppelsalz, von dem hier die Rede ist, entsteht nämlich auf folgende Weise. Ganz so, wie im Vorhergehenden angegeben, wird auch hier zur Dazstellung dieses Salzes die salzsaure Kadmiumlösung mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, bis zur vollständigen Lösung des im Anfange entstandenen Niederschlages. Leitet man nun in die Lösung reine, kohlensäurefreie schweflige Säure, so entsteht nach

und nach, in dem Maſse, wie das überschüssige Ammoniak gesättigt wird, ein weiſser krystallinischer Niederschlag, der sich ebenso wie der vorige leicht und vollkommen absetzt. War überschüssige schweflige Säure zugegen, so wird gewöhnlich ein Theil der Verbindung gelöst, der sich aber beim Kochen der Lösung fast augenblicklich wieder ausscheidet. Ist die Lösung neutral, so befindet sich in ihr nicht die kleinste Spur Kadmium, indem selbst durch die feinern Reagentien auf Kadmium, wie durch Schwefelwasserstoff, keine Trübung entsteht.

Der krystallinische Niederschlag unterscheidet sich von dem im Vorhergehenden beschriebenen nicht wesentlich; in reinem Wasser ist er noch schwerer löslich als jener, und selbst bei gelindem Kochen vermag dieses kaum eine Spur davon zu lösen. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroscope ebenfalls sehr scharf ausgebildet; jedoch konnten hier nicht, wie bei jener Verbindung, reguläre Octaëder bemerkt werden, sondern sämmtliche Formen erschienen als rhombische Prismen.

Behandelt man das Salz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich, wie zu erwarten war, reichlich schweflige Säure, sowie anderseits auch hier Kalilauge leicht und schon in der Kälte Ammoniak frei macht.

An der Luft erhitzt giebt dasselbe schwefligsaures Ammoniak aus, während ein Gemenge von Kadmiumoxyd und schwefelsaurem Kadmiumoxyd zurückbleibt.

Zwei Analysen, bei denen nur das Kadmiumxyd und die schweflige Säure als Schwefelsäure bestimmt wurden, gaben folgende procentische Zusammensetzung:

	I	II
$\dot{C}d$	41,87	41,56
$\ddot{S}$	42,05	41,89
	83,92	83,45
$NH^4\dot{H}$	16,08	16,55
	100,00	100,00.

Hiernach ist die Verbindung ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kadmiumoxyd mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{N}H^4\ddot{S}+\dot{C}d\ddot{S}$, nach welcher es in 100 Th. enthalten mufs :

$\dot{C}d$	41,48
$\ddot{S}$	41,63
$\dot{N}H^4$	16,89
	100,00.

Es lag nahe, das abweichende Löslichkeitsverhalten dieses Salzes gegen das von dem entsprechenden Zinksalze als Trennungsmittel beider Metalle von einander zu benützen. Hierüber von mir angestellte Versuche gaben jedoch keineswegs Resultate, die der Erwartung entsprachen. Denn während jene Verbindung für sich in Wasser so schwerlöslich ist, zeigt sie bei Gegenwart von Zinksalz nicht mehr denselben Grad von Unlöslichkeit und scheint daher nicht als scharfes Trennungsmittel anwendbar zu sein.

---

4. *Cyankadmium.* Die Verbindung des Cyans mit dem Kadmium ist nicht wie das Cyanzink in Wasser unlöslich, weshalb man erwarten sollte, dafs nach Zusatz von Cyankalium zu einer Kadmiumlösung in dieser kein Niederschlag von Cyankadmium entstehen könne. Auch bemerkt Rammelsberg*), der das Cyankadmium durch Auflösen von frisch gefälltem Kadmiumoxydhydrat in Blausäure darstellte und untersuchte, dafs es ihm nie gelungen sey, durch reines Cyankalium in einer Lösung des Kadmiums (wobei essigsaures und schwefelsaures Kadmiumoxyd angewandt wurde) einen Niederschlag zu erzeugen; die Flüssigkeit bleibe selbst

*) Pogg. Ann. d. Ph. u. Ch. Band XXXVIII, p. 364.

nach längerer Zeit noch vollkommen klar. Ein schwacher gelblich weifser Niederschlag, welcher erfolgte, wenn man Cyankalium zu der Auflösung eines Kadmiumsalzes mischte, entstand fast immer nur dann, wenn letzteres durch Glühen von Kaliumeisencyanür dargestellt worden war, und Rammelsberg glaubt als Grund dieser schwachen Fällung eine kleine Menge dieses Salzes annehmen zu müssen, da das erhaltene Präcipitat immer einen beträchtlichen Gehalt an Cyaneisen zeigte; ferner war der erhaltene Niederschlag in überschüssigem Cyankalium vollkommen unlöslich.

Anderseits erhielt Wittstein in einer schwefelsauren Kadmiumlösung durch Cyankalium einen starken weifsen Niederschlag; denselben erhielt auch L. Gmelin*).

Um diese scheinbar sich widersprechenden Thatsachen aufzuklären, wurde von mir reines, in Wasser gelöstes Cyankalium**) vorsichtig zu einer möglichst neutralen, nicht zu verdünnten Lösung von Chlorkadmium gesetzt, worauf sofort ein weifser, stark voluminöser Niederschlag entstand, welcher sich in überschüssigem Cyankalium leicht und vollständig löste. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. So erhalten bildete er eine pulverförmige amorphe Masse. An der Luft ist er vollkommen unveränderlich; bei Luftzutritt erhitzt wird derselbe zuerst braun und dann schwarz, indem sich ein brauner Anflug von Kadmiumoxyd bildet. In der Glasröhre erhitzt giebt die Verbindung kein Wasser aus, auch zeigte sich hier kein Kadmiumoxyd, sondern ein metallischer Kadmiumspiegel bedeckte den untern Theil der Röhre. Chlor-

---

*) L. Gmelin, Handb. d. Ch. 4. Aufl. Bd. IV, S. 340 (Anm.)

**) Hierzu wurde Kalihydrat in Alkohol gelöst und mit Blausäure übersättigt, das ausgeschiedene Salz schnell abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und gleich in kaltem Wasser gelöst.

wasserstoffsäure löst dieselbe sogleich auf, unter Entwickelung von Blausäure.

Zu einer Analyse, wobei nur der Kadmiumgehalt der Verbindung bestimmt wurde, nahm ich 0,383 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz. Hierin wurden gefunden :

Cd 0,261, also Gy 0,122, in 100 Theilen :

Cd	68,1
Gy	31,9
	100,0.

Es entspricht dieses der Zusammensetzung von reinem Cyankadmium (Cd Gy). Dessen berechnete Zusammensetzung in 100 Theilen ist :

Cd	67,870
Gy	32,130
	100,000.

Die hier untersuchte Verbindung war somit von derselben Zusammensetzung, wie das von Rammelsberg analysirte, krystallisirte Cyankadmium. Es bleibt hier noch zu bemerken übrig, dafs nur dann in Lösungen von Kadmiumsalzen eine Fällung entsteht, wenn diese nicht zu verdünnt und möglichst neutral sind; eine kleine Menge freier Säure ist im Stande zu bewirken, dafs kein Niederschlag entsteht.

---

5. *Kadmium-Kupfercyanüre.* — 1. Kadmium-Kupfercyanür, 2 Cd Gy + Cu^2 Gy. Uebergiefst man frisch gefälltes Kadmiumoxydhydrat mit Blausäure, so dafs letztere bedeutend im Ueberschufs vorhanden ist, so löst sich nichts destoweniger das Kadmiumoxydhydrat nur sehr schwer. Setzt man jedoch zu der, Kadmiumoxydhydrat ungelöst enthaltenden Blausäure frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxydhydrat, so beginnt alsbald eine sehr stürmische Entwicklung von Kohlensäure und reinem Cyangas, und es löst sich nun in dem

Verhältnisse, wie man mit dem Zusatze von kohlensaurem Kupferoxydhydrat fortfährt, das Kadmiumoxyd auf. Hört man mit jenem Zusatze auf, ehe noch das Kadmiumoxyd vollständig gelöst ist, so erhält man in der Lösung einen Rückstand von einer lavendelblauen Farbe; von diesem löst sich in kochendem Wasser ein Theil auf, während reines Kadmiumoxyd zurückbleibt, die Lösung trübt sich aber sehr schnell und es scheidet sich aus ihr eine zähe milchige Substanz aus, die nach dem Erkalten vollkommen krystallinisch wird, und ein Gemenge von zwei verschiedenen Salzen zu sein scheint.

Fügt man hingegen soviel kohlensaures Kupferoxydhydrat hinzu, bis alles Kadmiumoxydhydrat gelöst ist, so erscheint die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos; in der Kälte beginnt dieselbe nach einiger Zeit eine schwach rosenrothe Färbung anzunehmen, welche von nun an schnell an Intensität zunimmt, bis sie schön purpurroth geworden ist; sie bleibt dabei vollkommen klar. Schneller geht diese Umwandlung der Farbe bei einer schwachen Erwärmung (20 bis 25° C.) vor sich.

Aus der schön rothen Lösung setzen sich nach kurzer Zeit, wenn man dieselbe (bei 100° C.) etwas concentrirt hat, scharf ausgebildete Krystalle von einer schmutzig braunrothen Farbe ab; die Mutterlauge giebt nach dem Eindampfen noch eine geringe Menge davon.

Die Krystalle, welche sich anfangs ausgeschieden haben, sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich; versucht man es aber, sie aus wenigem kochendem Wasser umzukrystallisiren, so beginnt sich wieder aus der klaren rosenfarbnen Lösung eine klebrige zähe Masse auszuscheiden von öliger Beschaffenheit, jedoch von einer reineren schön rothen Farbe. Diese Substanz erstarrt, längere Zeit sich selbst überlassen, ebenfalls zu einem Haufwerk von Krystallen, welche man jedoch, um sie vollkommen rein und scharf ausgebildet zu erhalten,

noch einmal aus vielem kochendem Wasser umkrystallisiren mufs.

So dargestellt und gereinigt bildet die Verbindung sehr schöne und scharf ausgebildete Krystalle, von denen die gröfsern, rosenrothen, sich an die Wände des Krystallisirgefäfses ansetzen; sie besitzen einen ausgezeichneten glasartigen Glanz, ihre Form ist eine schiefe und geschoben vierseitige Säule, gewöhnlich mit einer ungleichwinkligen Zuschärfung zweier gegenüberliegender Endkanten, demnach die Krystalle dem klinorhombischen Systeme anzugehören scheinen. Selten wurden die Krystalle einzeln angetroffen, meist waren sie kreuzweise gruppirt. Hierdurch erhielten die kleinern Krystalle ein in einander verwobenes Ansehen, von einem schönen Seidenglanze.

An der Luft, so wie selbst bei einer Temperatur zwischen 100 bis 150° C. vollkommen unveränderlich, beginnen sie sich bei einer höheren Temperatur zu trüben und erhalten ein opakes Ansehen, ohne ihre Form zu verlieren. Steigert man die Erwärmung noch mehr, so schmelzen sie zu einer braunen Flüssigkeit und von jetzt an tritt eine schnelle Zersetzung ein, man bemerkt den charakteristischen Blausäure-Geruch, ein Theil des Kadmiums verflüchtigt sich, während eine braune aufgeblähte Masse zurückbleibt, in welcher sich Kupfer und Kadmium nachweisen lassen.

Aus der Lösung der neuen Verbindung fällt Schwefelwasserstoff nur reines, fein vertheiltes Schwefelkadmium. Chlorwasserstoffsäure fällt Kupfercyanür, unter Entwicklung von Blausäure. In concentrirter Salzsäure sind die Krystalle nur in der Wärme ganz löslich, Wasser bewirkt darin eine weifse Trübung, Kali fällt nur einen Theil des Kupfers als Oxydhydrat, so wie denn überhaupt diese Verbindung selbst durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure nur äufserst schwer zu zerstören ist. Wässeriges Ammoniak löst das Salz

selbst beim Kochen nicht, ebensowenig Ammoniaksalze; concentrirte Kalilauge wirkt ebenfalls nicht darauf ein. Leitet man über die in Wasser aufgerührten Krystalle Chlorgas, so färben sie sich schön zeisiggrün, welche Farbe jedoch bei längerm Einflufs der atmosphärischen Luft darauf bald wieder verschwindet, worauf sich dann wieder die frühere rothe Farbe zeigt.

Eine wässerige Kupfervitriollösung bewirkt eine grüngelbe Fällung, welche sich in einem Ueberschufs von Kupfervitriol zum Theil wieder mit einer schön grünen Farbe löst. Durch Kochen der Lösung mit überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd scheiden sich grünweifse Flocken aus. Eisenchlorid verursacht einen braunrothen Niederschlag, von der Farbe des Eisenoxydhydrats, ebenfalls im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit auflöslich, und sich beim Kochen wieder mit derselben Farbe ausscheidend. Salpetersaures Kobaltoxydul bewirkt einen braungelben, permanenten Niederschlag, ebenso verhält sich der durch neutrales essigsaures Bleioxyd verursachte weifse Niederschlag. Durch Sublimatlösung entsteht ein weifser, ebenfalls im Ueberschufs von Quecksilberchlorid löslicher Niederschlag. Ein Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul hat eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber zur Folge.

Zur Analyse wurde eine bestimmte Quantität der lufttrocknen Krystalle fein zerrieben und gewogen, bei 100° C. getrocknet und wieder gewogen, wobei kein Gewichtsverlust wahrzunehmen war.

Die Verbindung wurde sehr innig mit Salpeter gemengt, in einem Porcellantiegel so lange geschmolzen, bis sie eine gleichmäfsige schwarze Farbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels auf einem Filter ausgewaschen, die zurückbleibenden Oxyde nach dem Glühen

gewogen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, mit so viel Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst war, dann bis zum Verschwinden der blauen Farbe der Lösung reines Cyankalium hinzugesetzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Kadmium als Schwefelmetall gefällt, abfiltrirt, der Niederschlag noch feucht in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron das Kadmiumoxyd gefällt und nach dem Glühen als Oxyd bestimmt.

Aus drei Analysen ergab sich für die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung der Gehalt an Metallen zu:

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.*)
Cd	45,900	45,20	45,45	45,51
Cu	24,399	24,62	24,51	24,51
Cy	29,701	30,18	30,04	29,98
	100,000	100,00	100,00	100,00.

Hieraus kann die Formel

$$2\,Cd\,Cy + Cu^2\,Cy$$

abgeleitet werden, nach welcher die Verbindung enthalten mufs:

Cd	44,1
Cu	25,0
Cy	30,9
	100,0

2. Kadmium-Knpfercyanid, $2\,Cd\,Cy + Cu\,Cy$. Eine von der vorhergehenden Verbindung sowohl durch die Art ihrer Entstehung als durch die chemische Zusammensetzung und das äufsere Verhalten wesentlich verschiedene Cyanidverbindung ist die folgende, welche entsteht, wenn Kadmiumoxydhydrat neben Kupferoxydhydrat in Blausäure gelöst wird. Läfst man die farblose Lösung an der Luft ohne Einwirkung

*) Das arithmetische Mittel aus den drei Analysen.

von Wärme langsam verdunsten, so setzen sich nach einiger Zeit schöne farblose, schiefe und geschobene vierseitige Prismen ab, welche einen lebhaften Glanz besitzen. Bis auf 100° C. erhitzt verlieren sie 18,4 pC. an Gewicht und zerfallen sofort zu einem sehr feinen Krystallmehl, welches nichts von Krystallisation mehr erkennen läfst. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so bemerkt man, aufser einem sehr entschiedenen Blausäuregeruch, an den Wänden der Röhre einen nicht unbedeutenden Wasseranflug. Geht man in der Erwärmung noch weiter, so verflüchtigt sich ein Theil des Kadmiums, und als Rückstand bleibt endlich eine dunkelgelbbraune amorphe Substanz. Dieses Salz unterscheidet sich von dem Vorhergehenden also schon durch die äufserst geringe Beständigkeit, indem es bei einer gelinden Erwärmung fast augenblicklich zerfällt.

Von Säuren wird dieses Salz ebenso wie jenes leicht zersetzt.

In ihrem Verhalten gegen Metallsalze weichen beide Verbindungen nicht wesentlich von einander ab.

Sowohl das rothe wie das weifse Salz besitzen eine deutlich alkalische Beschaffenheit, und einen eigenthümlichen metallischen, hintennach im Schlunde kratzenden Geschmack.

Die Analyse, welche hier auf dieselbe Weise ausgeführt wurde, wie die vorige, gab :

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.*)
Cd	49,57	50,08	50,38	50,01
Cu	14,05	14,13	14,02	14,07
Ɠy	36,38	35,79	35,60	35,92
	100,00	100,00	100,00	100,67.

Diefs entspricht der Formel :

2 Cd Ɠy + Cu Ɠy,

*) Arithmet. Mittel aus den drei Analysen.

nach welcher das Salz enthalten mufs :

Cd	50,429
Cu	13,872
Cy	35,699
	100,000.

---

6. *Quecksilber-Kadmiumcyanüre.* — Wird Kadmiumoxydhydrat und Quecksilberoxyd zusammen in Blausäure gelöst, so erhält man ein Salz, welches luftbeständige Krystalle bildet, die ein weifses undurchsichtiges Aussehen haben und dem krystallisirten Quecksilbercyanid sehr ähnlich sind. Sie bilden rechtwinklige vierseitige Prismen mit einer scharfen Reifelung parallel der Hauptaxe. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, stark erwärmt verknistern dieselben zuerst, werden dann vollständig zersetzt, wobei sich zugleich alles Quecksilber als solches verflüchtigt, sowie auch ein Theil des Kadmiums.

Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich, von verdünnten Säuren wird es vollständig zersetzt. Sehr concentrirte Kalilauge zersetzt die Verbindung beim Kochen und scheidet metallisches Quecksilber aus. Schweflige Säure bewirkt anfangs in der Lösung eine schwache Trübung, welche in der Wärme schnell zunimmt, indem sich eine weifse, flockige, voluminöse Masse ausscheidet. Viele schwere Metallsalze zeigen, im Gegensatz zu den früher besprochenen Verbindungen, das abweichende Verhalten, dafs die meisten hierin keine Fällung verursachen. Ein anfangs weifser, nach einiger Zeit grau werdender Niederschlag, der ein Gemenge von Calomel mit metallischem Quecksilber ist, entsteht auf Zusatz von Zinnchlorür. In salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt die Lösung des Salzes eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Schwefelsaures Kupferoxyd, Eisen-

chlorid, salpetersaures Kobaltoxydul und Sublimatlösung gehören zu den Metallsalzen, welche keine Fällung bewirken.

Zur Analyse wurden 0,447 Grm. bei 100° C. getrockneter Krystalle in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und Kadmium sowohl wie Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, die abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschläge auf einem bei 100° C. gewogenen Filter getrocknet, dann gewogen, das Filter für sich eingeäschert, mit Salpeter innig gemengt, geglüht und so das Kadmium als Oxyd und aus dem Verlust das Quecksilber bestimmt. Auf diese Weise wurden gefunden :

Cd	19,47
Hg	56,09
Cy	24,44
	100,00

entsprechend der Formel :

$$2\ CdCy + 3\ HgCy.$$

Die berechnete procentische Zusammensetzung ist :

Cd	20,4
Hg	55,2
Cy	24,4
	100,0.

---

7. *Versuch zur Darstellung des Kadmiumäthyls.* — Das interessante Verhalten, welches mehrere Metalle zeigen, wenn man sie in fein vertheiltem Zustande unter einem hohen Drucke bei erhöhter Temperatur auf Jodäthyl einwirken läfst, veranlafste mich, einen Versuch über das Verhalten des Kadmiums unter ähnlichen Verhältnissen anzustellen. Hierzu wurde eine starke Glasröhre von ungefähr sechs Millimeter innerer Weite an ihrem unteren Ende möglichst gleichmäfsig zugeschmolzen, und an ihrem oberen Ende zu einer Art Trichter ausgezogen. In die so zubereitete Röhre wurde nun,

bis auf ein Drittel (50 Millimeter) ihrer Länge, sehr fein granulirtes metallisches Kadmium gebracht, hierzu soviel entwässertes Jodäthyl, dafs ungefähr die Röhre bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllt war, dann diese auch an dem oberen Ende gleichmäfsig zugeschmolzen und nun in einem Oelbade einer Temperatur zwischen 120 und 150° C. ausgesetzt. Schon nach der kurzen Zeit von zwei Stunden konnte man bemerken, wie eine entschiedene und kräftige Einwirkung stattgefunden hatte. Hierauf wurde die Röhre in dem Oelbade sehr langsam erkalten gelassen.

Bei einer näheren Besichtigung zeigte sich die Röhre ganz erfüllt von gelblich weifsen, seidenglänzenden Krystallblättern, ganz vom Ansehen des Jodkadmiums. Die Flüssigkeit schien vollständig verschwunden. Als aber die Röhre mit ihrem leeren Ende nach unten einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt wurde, sammelte sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit darin an, welche selbst bei stärkerer Abkühlung nicht mehr zunahm. Die Flüssigkeit, deren Volum ungefähr 1 Kubikcentimeter betragen mochte, war farblos, wasserklar, besafs ein starkes Lichtbrechungsvermögen und eine sehr bedeutende Flüchtigkeit, wie leicht daraus zu ersehen war, dafs sie, trotz des sehr bedeutenden Druckes, welcher sich in der Röhre befinden mufste, bei einer Erwärmung durch die Hand in ein lebhaftes Kochen gerieth und bei der Wärme der umgebenden Atmosphäre nach einiger Zeit wieder vollständig verschwand.

Die Röhre wurde nun, nachdem sie vorher wieder stark abgekühlt war, an dem zur Spitze ausgezogenen Ende abgeschnitten. Hierbei drang augenblicklich mit sehr grofser Heftigkeit ein Gas aus, welches sich leicht anzünden liefs und mit leuchtender Flamme brannte, welche weder durch beigemengte Joddämpfe violett gefärbt war, noch an einer kalten Fläche Kadmiumoxyd absetzte. Nachdem diefs Gas

entwichen war, wurde der Inhalt der Röhre mit absolutem Alkohol ausgespült, wobei abermals eine lebhafte Gasentwicklung stattfand. Von dem Gemenge des trockenen Inhaltes der Röhre mit dem Alkohol wurde das überschüssige Jodäthyl abdestillirt, dann die alkoholische Lösung von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt und zur Krystallisation gebracht. Der auf dem Filter zurückgebliebene, in Alkohol unlösliche Rückstand bestand aus einem sehr feinkörnigen lockeren, weifsen Pulver, welches mit Salpetersäure übergossen Jod ausgab und sich wie basisches Jodkadmium verhielt. Die oben erwähnte alkoholische Lösung krystallirte nur sehr schwer und setzte dann krystallinische glimmerartige Blättchen von Jodkadmium ab, das nichts Organisches enthielt.

Aus diesem Versuch scheint hervorzugehen, dafs das Kadmium, gleich wie es Frankland bereits von dem Zink gezeigt hat, unter diesen Umständen das Jodäthyl zersetzt und daraus den gasförmigen, bei 3 Atmosphären condensirbaren Körper abscheidet, den Frankland für das isolirte Aethyl hält, da er nach seiner Analyse dessen Zusammensetzung hat.

Untersuchungen über die wasserfreien organischen Säuren;

von *Ch. Gerhardt* *).

Eine der am allgemeinsten angenommenen und gleichsam populärsten Hypothesen, welche in den Augen vieler Chemiker

*) Ann. chim. phys. [3] XXXVII, 285. Vorläufige Mittheilungen über einzelne Resultate dieser wichtigen Untersuchungen gaben wir schon in diesen Annalen LXXXII, 127; LXXXIII, 112. Wir erinnern daran, dafs in Beziehung auf das Atomgewicht des Wasserstoffs, Stickstoffs,

für eine feststehende Wahrheit gilt, ist die Annahme, in allen sauerstoffhaltigen Salzen, unorganischen wie organischen, sey eine wasserfreie Säure enthalten. Selbst wenn es nicht gelingt, durch Einwirkung von Substanzen, die eine grofse Affinität zum Wasser haben, auf die sogenannten Säurehydrate, wie die Essigsäure oder die Benzoësäure, eine solche wasserfreie Säure zu erhalten, betrachten diese Chemiker doch die Gegenwart einer wasserfreien Säure in den essigsauren, den benzoësauren und allgemein allen Salzen organischer Säuren als genugsam erwiesen. Zur Stütze dieser Meinung berufen sie sich auf die Darstellung einer kleinen Zahl wasserfreier Säuren, welche den camphersauren, den bernsteinsauren, den weinsauren, den milchsauren u. a. Salzen entsprechen, — wasserfreier Säuren, welche man einfach erhält durch die Einwirkung der Wärme auf die s. g. Säurehydrate, und welche die meisten Eigenschaften zeigen, die auch die wasserfreien organischen Säuren characterisiren.

Wirft man einen Blick auf die Liste der wasserfreien organischen Säuren, welche man auf diese Art durch Entwässerung darstellen kann, so sieht man, dafs sie alle solchen s. g. Säurehydraten entsprechen, die man als zweibasische betrachtet. In der That sind die bis jetzt erhaltenen wasserfreien Säuren :

Wasserfreie Bernsteinsäure	$C_4H_4O_3$
Wasserfreie Maleïnsäure	$C_4H_2O_3$
Wasserfreie Weinsäure	$C_4H_4O_5$
Wasserfreie Pyroweinsäure	$C_5H_6O_3$
Wasserfreie Citraconsäure	$C_5H_4O_3$
Wasserfreie Milchsäure	$C_6H_{10}O_5$
Wasserfreie Phtalsäure	$C_8H_4O_3$
Wasserfreie Camphersäure	$C_{10}H_{14}O_3$.

Chlors und der Metalle Gerhardt das Atomgewicht des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs doppelt so grofs setzt, als dies gewöhnlich angenommen wird. D. R.

Was die als einbasisch betrachteten Säuren betrifft, so giebt es keine einzige, welche man bis jetzt im wasserfreien Zustand hätte darstellen können.

Von dem Gesichtspunkt der dualistischen Chemie aus, wo man Wasser in allen s. g. Säurehydraten voraussetzt, ist es schwierig einzusehen, wefshalb man das Wasser den einbasischen Säure nicht eben so gut wie den zweibasischen entziehen kann, wefshalb sich die Bernsteinsäure oder die Weinsäure so leicht entwässern läfst, während die Benzoësäure oder die Essigsäure den Entwässerungsmitteln widersteht.

Diese Verschiedenheit in dem Verhalten dieser zwei Klassen von Säuren in Hinsicht auf die Entwässerungsmittel findet sich noch in anderen Beziehungen mit gleicher Deutlichkeit ausgesprochen, z. B. hinsichtlich der Fähigkeit, Aethersäuren oder Aminsäuren zu bilden. In der That bilden die Säuren, welche sich im wasserfreien Zustande darstellen lassen, auch Aethersäuren und Aminsäuren, während diese Art von Verbindungen sich mit den einbasischen organischen Säuren nicht erhalten läfst.

Nach dem chemischen Systeme, welchem Laurent und ich den Vorzug zu verschaffen suchen, ist die Unmöglichkeit, die einbasischen Säuren durch Entziehung von Wasser in wasserfreie überzuführen, eine nothwendige Folge von der Constitution dieser Säuren; unserer Ansicht nach enthalten diese Säuren nicht Ein Atom Wasser, wie es die dualistische Theorie voraussetzt; wir unterscheiden die einbasischen von den zweibasischen Säuren gerade dadurch, dafs nur die letzteren in Einem Atom die Menge basischen Wasserstoffs enthalten, welche zur Elimination von 1 Atom Wasser nothwendig ist.

Diese Verschiedenheit in der Constitution kann in der Art, die Formeln zu schreiben, deutlich gemacht werden, wenn man alle Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet, welche

in Einem Atom 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff enthalten, die gegen Metall ausgetauscht werden können, je nachdem diese Säuren einbasische, zweibasische oder dreibasische sind. Nach dieser Anschauungsweise ist das Wasser H_2O selbst eine zweibasische Säure, mit demselben Rechte wie der Schwefelwasserstoff H_2S, denn man kann in dem Wasser eben so gut wie in der letzteren Säure 1 Atom oder 2 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzen, so dafs ein Metalloxydhydrat MHO oder ein Metalloxyd M_2O entsteht. Wenn nun H_2O die Zusammensetzung Eines Atoms Wasser ausdrückt, mufs das Atom einer einbasischen Säure, wie z. B. der Benzoësäure, durch eine Formel ausgedrückt werden, in welcher nur ein einziges Atom basischen Wasserstoffs enthalten ist (d. h. von solchem Wasserstoff, welcher gegen Metall ausgetauscht werden kann), während das Atom einer zweibasischen Säure, wie z. B. der Bernsteinsäure, durch eine Formel ausgedrückt werden mufs, in welcher sich 2 Atome basischen Wassers finden, d. h. so viele, als 1 Atom Wasser selbst enthält :

Benzoësäure	$C_7H_5O_2$ (H)
Neutrale benzoës. Salze	$C_7H_5O_2$ (M).
Bernsteinsäure	$C_4H_4O_4$ (H_2)
Neutrale bernsteins. Salze	$C_4H_4O_4$ (M_2).

Man ersieht aus diesen Formeln, dafs das Atom der Benzoësäure nicht so, wie das Atom der Bernsteinsäure, durch blofse Entwässerung die 2 Atome basischen Wasserstoffs ausscheiden kann, welche zu der Bildung von 1 Atom Wasser nothwendig sind. Die dualistische Theorie giebt nicht Rechenschaft von dieser Eigenthümlichkeit der einbasischen Säuren, denn sie setzt darin, wie in den zweibasichen Säuren, fertig gebildetes Wasser voraus :

Benzoësäure $C_{14}H_5O_3$, HO oder $C_{14}H_{10}O_3$, H_2O
Bernsteinsäure $C_8H_4O_6$, 2 HO oder $C_8H_8O_6$, 2 H_2O.

Wenn indefs die Constitution der einbasischen Säuren, wenigstens nach meiner Meinung, die Bildung einer wasserfreien Säure durch die Entwässerung Eines Atoms einer solchen Säure nicht zuläfst, so schliefst doch diese Constitution, wie man leicht einsieht, nicht aus, dafs Körper existiren, welche die Elemente von 2 Atomen einer einbasischen Säure weniger 1 Atom Wasser enthalten; mit andern Worten, diese Constitution steht nicht im Widerspruch mit der Existenz wasserfreier Säuren, deren Formeln verdoppelt anzunehmen wären, im Vergleich zu den Formeln der einbasischen Säuren, von welchen sich die wasserfreien ableiten, und die letzteren könnte man auf andere Art als durch Entwässerung erhalten.

Nach der schönen Entdeckung der wasserfreien Salpetersäure durch Deville konnte man in der That nicht mehr bezweifeln, dafs sich auch die einbasischen Säuren durch geeignete Verfahrungsweisen in wasserfreie Säuren umwandeln lassen. Es ist wahr, dafs Deville und die andern Anhänger der dualistischen Ideen nicht die Verdoppelung der Formel für die wasserfreie Salpetersäure annehmen, welche von diesen Chemikern einfach als NO_5 oder N_2O_5 betrachtet wird, wenn man den neutralen salpetersauren Salzen die Formel NO_5, MO oder N_2O_5, MO giebt. Aber nach meiner Betrachtungsweise mufs man das Atom der wasserfreien Salpetersäure durch die Formel N_2O_6 und das der neutralen salpetersauren Salze durch NMO_3 ausdrücken.

Die in der vorliegenden Abhandlung mitgetheilten Versuche werden, wie ich hoffe, die überzeugendsten Beweise zu Gunsten der letzteren Ansicht abgeben, auf die ich eine allgemeine Verfahrungsweise gründen konnte, welche mit Leichtigkeit die den einbasischen organischen Säuren — der Essigsäure, der Benzoësäure, der Cuminsäure und den ihnen

ähnlichen Säuren — entsprechenden wasserfreien Säuren liefert.

Die Betrachtungen, welche mich zu dieser Verfahrungsweise führten, sind folgende.

In welcher Weise man auch die Constitution des Alkohols und des Aethers betrachten möge — es existiren zwischen dem Atom des Alkohols und dem des Aethers dieselben Beziehungen hinsichtlich der Zusammensetzung, wie zwischen dem Atom einer einbasischen Säure und dem Atom der entsprechenden wasserfreien Säure. Nach der dualistischen Theorie drückt man diese Beziehungen durch die folgenden Formeln aus :

Alkohol (Aethyloxydhydrat) $C_4H_{10}O, H_2O$;
Aether (Aethyloxyd) . . $C_4H_{10}O$.

Ich zuerst habe die Unrichtigkeit dieser Formeln hervorgehoben, und seit 1842 habe ich angenommen, dafs man entweder mit Beibehaltung der Formel für den Alkohol die des Aethers verdoppeln, oder mit Beibehaltung der Formel für den Aether die des Alkohols halbiren mufs *). Aber es fehlte meiner Behauptung der experimentale Beweis, welcher bekanntlich erst in der letzteren Zeit durch Williamson und Chancel geführt worden ist.

Da es nun durch die Versuche dieser Chemiker bewiesen ist, dafs das Atom des Aethers in der That C_4 in sich enthält, wenn man in dem des Alkohols C_2 annimmt, mufs man, wenn dieselbe Beziehung zwischen den einbasischen Säuren und den entsprechenden wasserfreien Säuren existirt, die wasserfreien Säuren mittelst ähnlicher Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft hervorbringen können, wie diejenigen sind, welche aus Alkohol Aether bilden.

---

*) Revue scientifique X, 160.

Ich habe den Versuch gemacht, und die Resultate meiner Erfahrungen haben meine Voraussetzung bestätigt. In der That erhalte ich mit Leichtigkeit durch doppelte Wahlverwandtschaft — mit Anwendung der Chlorverbindungen, welche den einbasischen Säuren entsprechen, und der Natron- oder Kalisalze dieser Säuren — die wasserfreien Säuren; und ebenso, wie man sogenannte gemischte Aether, den Methyläthyläther oder den Aethylamyläther, mittelst der Kaliumverbindung eines Alkohols und der aus einem anderen Alkohol sich ableitenden Chlorverbindung erhält, stelle ich auch gemischte wasserfreie Säuren dar, indem ich Chlorverbindungen und Alkalisalze, welche verschiedenen Säuren entsprechen, auf einander einwirken lasse.

Darstellung der Chlorverbindungen, welche einbasischen Säuren entsprechen.

Man verdankt Cahours *) ein ausgezeichnetes Verfahren, um die mehreren organischen Säuren entsprechenden Chlorverbindungen darzustellen. Es besteht darin, diese Säuren mit Phosphorsuperchlorid zu behandeln, und mittelst der Destillation die fraglichen Chlorverbindungen von dem zugleich sich bildenden Phosphoroxychlorid zu trennen. Dieses Verfahren ist jedoch nur in denjenigen Fällen anwendbar, wo die gesuchte Chlorverbindung einen beträchtlich höheren Siedepunkt hat, als das Phosphoroxychlorid; es eignet sich sehr gut zur Behandlung der Benzoësäure, Cuminsäure, Zimmtsäure, deren Chlorverbindungen erst gegen 200° und selbst bei noch höherer Temperatur sieden, so dafs man das Product stets von dem bei 110° siedenden Phosphoroxychlorid reinigen kann. Aber wenn es sich um flüchtigere Chlorverbindungen handelt, ist es beinahe unmöglich, sie nach diesem Verfahren frei von Phosphoroxychlorid zu erhalten.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXIII, 337; diese Annalen LXX, 39.

Aufserdem ist die Einwirkung, welche das Phosphorsuperchlorid auf die organischen Säuren ausübt, keineswegs eine einfache Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft; sie besteht eigentlich aus zwei aufeinander folgenden Zersetzungen, wie die gleichzeitige Entwicklung von Chlorwasserstoff zeigt. Die Zersetzung der Benzoësäure läfst sich in der folgenden Weise veranschaulichen :

$$C_7H_6O_2 + PCl_5 = C_7H_6OCl_2 + POCl_3$$
$$C_7H_6OCl_2 = HCl + \underbrace{C_7H_5OCl}_{\text{Chlorbenzoyl.}}$$

Es scheint sich zuerst eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit der organischen Chlorverbindung zu bilden, welche sich fast sogleich in diese beiden Bestandtheile spaltet.

Durch eine Reihe von Betrachtungen, welche ich später mittheilen werde, wurde ich zu der Ansicht geführt, nicht das Phosphorsuperchlorid, sondern das Phosphoroxychlorid stehe zu der Phosphorsäure in derselben Beziehung, wie das Chlorbenzoyl zu der Benzoësäure; hiernach wäre das Phosphoroxychlorid das eigentliche *Chlorphosphoryl* und müfste es mit den Salzen der organischen Säuren eine Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft hervorbringen, deren Producte die den organischen Säuren entsprechenden Chlorverbindungen wären. Und diefs ist, wie die Erfahrung es darthut, in der That der Fall.

Das Phosphoroxychlorid wirkt mit grofser Heftigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur auf eine grofse Zahl von Salzen ein, unter Bildung von phosphorsaurem Salz und einer flüchtigen Chlorverbindung; man erhält so mit benzoësaurem Natron Chlorbenzoyl, mit cuminsaurem Natron Chlorcumyl u. s. w.

$$(1)\quad \underbrace{PO\,Cl_3}_{\text{Phosphoroxychlorid.}} + \underbrace{3\,C_7H_5NaO_2}_{\text{Benzoës. Natron.}} = \underbrace{PO_4Na_3}_{\text{Phosphors. Natron.}} + \underbrace{3\,C_7H_5ClO}_{\text{Chlorbenzoyl.}}$$

Das Phosphoroxychlorid ist ein sehr schätzbares Hülfsmittel für die Darstellung der Chlorverbindungen wie auch für die der wasserfreien Säuren, welche den einbasischen Säuren entsprechen; je nachdem man es im Ueberschufs oder in geringerer Menge auf ein Salz einer organischen Säure einwirken läfst, bringt es die entsprechende Chlorverbindung oder die entsprechende wasserfreie Säure hervor. Wendet man das Oxychlorid in geringem Ueberschufs an, oder nimmt man nicht mehr als 3 Atome Salz auf 1 Atom Oxychlorid, so geht die Zersetzung nach der eben mitgetheilten Gleichung (1) vor sich; wendet man hingegen das Salz der organischen Säuren im Ueberschufs an, in dem Verhältnifs von 6 Atomen Salz auf 1 Atom Oxychlorid, so wirkt die bei der ersten Zersetzung hervorgebrachte Chlorverbindung auf eine andere Menge des Salzes der organischen Säure, und es entsteht alsdann eine wasserfreie Säure, folgender Gleichung gemäfs :

(2) $3\,C_7H_5ClO + 3\,C_7H_5NaO = 3\,ClNa + 3\,C_{14}H_{10}O_3$
Chlorbenzoyl. Benzoës. Natron. Chlornatrium. Wasserfreie Benzoësäure.

Das Phosphoroxychlorid scheint mir dazu bestimmt zu seyn, in den Händen des Chemikers ein sehr wichtiges Verwandlungsmittel abzugeben; ich kenne keines, dessen Wirkung zugleich eben so bestimmt als lebhaft und rasch sey; und wenn man erwägt, dafs die von ihm durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft gebildeten Chlorverbindungen kräftig auf die Alkohole und die Basen einwirken, so dafs ätherartige und amidartige Verbindungen entstehen, so begreift man, welcher grofsen Zahl von Anwendungen das Phosphoroxychlorid für die Zukunft fähig ist. Ich konnte mir mittelst des Phosphoroxychlorids gewisse flüchtige Chlorverbindungen verschaffen, welche man nach Cahours' Verfahren nicht rein erhalten kann; so habe ich unter andern die der Essigsäure und der Buttersäure entsprechenden Chlor-

verbindungen dargestellt. Ich zweifle nicht daran, dafs man mit demselben Einwirkungsmittel auch andere Chlorverbindungen, welche einbasischen Säuren entsprechen, hervorbringen könne; einige Versuche, die ich in dieser Richtung bereits gemeinschaftlich mit Chancel angestellt habe, ergaben die der Sulfobenzidsäure oder phenylschwefligen Säure, der äthylschwefligen Säure u. a. entsprechenden Chlorverbindungen.

Das Phosphorchlorid PCl_3 bringt gleichfalls mit den benzoësauren, den essigsauren, den cuminsauren u. a. Alkalisalzen Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft hervor; die Einwirkung, welche bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft, wie die des Oxychlorids, vor sich geht, giebt organische Chlorverbindungen und einen Rückstand von phosphorigsaurem Salz. Aber abgesehen davon, dafs das Phosphorchlorid sich manchmal mit gewissen, auf diese Art gebildeten organischen Chlorverbindungen vereinigt, hat es noch den Nachtheil, einen Rückstand zu geben, welcher durch die Einwirkung der Wärme leicht verändert wird, so dafs die bei der Destillation übergehenden Flüssigkeiten gewöhnlich kleine Mengen phosphorhaltiger Substanzen enthalten. Ich gebe defshalb dem Oxychlorid für alle die Fälle den Vorzug, wo es nöthig ist, stärkere Hitze anzuwenden.

Leider ist es nicht leicht, sich gröfsere Quantitäten Phosphoroxychlorid nach dem Verfahren von Wurtz, durch directe Einwirkung des Wasserdampfs auf Phosphorsuperchlorid, zu verschaffen. Ich habe vergeblich versucht, an der Stelle des Wassers Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, anzuwenden, z. B. Alaun oder phosphorsaures Natron; die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf diese Salze ist eben so heftig, wie die auf Wasser, so dafs man immer viel Substanz verliert, welche zu Phosphorsäure wird, selbst dann, wenn man mit genau abgewogenen äquivalenten Gewichts-

mengen arbeitet. Ich habe endlich eine Darstellungsweise aufgefunden, welche die Beachtung der Chemiker verdient, sowohl wegen ihrer Einfachheit, als wegen der Reaction, auf welche sie sich gründet; sie besteht darin, das Phosphorsuperchlorid mit der Hälfte seines Gewichtes an *vollkommen getrockneter* Oxalsäure zu destilliren :

$$PCl_5 + C_2H_2O_4 = PCl_3O + 2\ HCl + CO + CO_2.$$

Man erhält auf diese Art als übergehende Flüssigkeit nur Phosphoroxychlorid, während die andern Elemente sich als Chlorwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Kohlensäure entwickeln, ohne dafs ein Rückstand von Phosphorsäure bleibt, wenn die Oxalsäure vorher vollständig von ihrem Krystallisationswasser befreit wurde; es ist von Wichtigkeit, dafs dieser letzteren Bedingung genügt werde. Man kann, allerdings mit weniger Vortheil, an der Stelle der Oxalsäure jede andere *zweibasische Säure*, z. B. Weinsäure oder Bernsteinsäure, anwenden, aber in diesem Fall hat man einen Rückstand von wasserfreier Säure, wasserfreier Weinsäure oder Bernsteinsäure.

Es ist auch vortheilhaft, das Phosphoroxychlorid aufzusammeln, welches man in grofser Menge bei der Darstellung des Chlorbenzoyls und der entsprechenden Chlorverbindungen aus organischen Säuren und Phosphorsuperchlorid nach Cahours' Verfahren erhält. Man braucht nur alles bei diesen Darstellungen gebildete Phosphoroxychlorid zusammen zu rectificiren und das zwischen 110° und 115° Uebergehende gesondert aufzufangen; man kann selbst für die Darstellung der der Essigsäure entsprechenden Chlorverbindung sich der noch mit Chlorbenzoyl verunreinigten Portionen Phosphoroxychlorid bedienen, die bei einer höheren Temperatur übergehen.

Der einzige, und in der That sehr erhebliche Uebelstand, welchen das Arbeiten mit allen diesen Chlorverbindungen darbietet, ist der verderbliche Einflufs, welchen ihr Dampf

auf die Respirationsorgane ausübt; man kann nur schwierig sich bei allen Operationen davor schützen, und man setzt sich dem Dampf nicht aus, ohne dafs die Lunge darunter leidet. Meistens verspürt man die Wirkung erst einen bis zwei Tage nachher, und sie besteht in hartnäckiger Bronchitis, die manchmal von Blutspeien begleitet ist. Auch mufste ich, um meine Gesundheit zu schonen, diese Untersuchungen abkürzen, und mich vorerst nur auf die wichtigsten Glieder dieser neuen Reihe von Verbindungen beschränken, wobei ich mir übrigens vorbehalte, diese Resultate in einer zweiten Abhandlung zu vervollständigen.

*Chloracetyl**). — Das Chloracetyl läfst sich leicht darstellen, indem man in eine Tubulatretorte geschmolzenes essigsaures Kali bringt und Phosphoroxychlorid zutreten läfst; die Einwirkung ist sehr lebhaft und die dabei stattfindende Temperaturerhöhung so beträchtlich, dafs man nicht noch zu erwärmen braucht. Man thut wohl daran, die Vorlage abzukühlen; zweckmäfsig läfst man auch das Phosphoroxychlorid nur tropfenweise zutreten, vermittelst einer fein ausgezogenen Röhre, die durch den Kork in dem Tubulus der Retorte hindurchgeht. Eine oder zwei Rectificationen über frisches essigsaures Kali, welches mittelst einer oder zwei kleinen Kohlen schwach erwärmt wird, reichen hin, das Product von dem etwa beigemischten Phosphoroxychlorid zu befreien; zuletzt rectificirt man das Product mit eingesenktem Thermometer und fängt das bei 55° Uebergehende besonders auf. Man darf die Rectificationen über essigsaures Kali nicht unnöthigerweise wiederholen, weil bei jeder Rectification ein Theil

*) Wir wählen diese Bezeichnung mit der Erinnerung, dafs Gerhardt (diese Annalen LXXXIII, 115) unter Acetyl eine Verbindung versteht, die zur Essigsäure in derselben Beziehung steht, wie das Benzoyl zur Benzoësäure. D. R.

des Chloracetyls verloren geht, welcher zu wasserfreier Essigsäure wird. Man überzeugt sich leicht von der Abwesenheit des Phosphoroxychlorids in dem Chloracetyl, indem man dieses in Wasser löst, mit Ammoniak neutralisirt und schwefelsaure Magnesia zusetzt; ist das Chloracetyl rein, so tritt keine Trübung der Flüssigkeit durch phosphorsaure Magnesia-Ammoniak ein.

Wendet man Phosphorchlorid PCl_3 zur Darstellung des Chloracetyls an, so scheidet sich aus dem Destillationsproduct nach 1 bis 2 Tagen eine gewisse Menge einer gelblichweifsen Substanz ab, welche an der Luft zerfliefst und sich in Wasser mit Geräusch, wie das Phosphorchlorid, auflöst. Diese Substanz ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; sie verkohlt beim Erhitzen und stöfst einen Phosphorgeruch aus. Sie scheint eine Verbindung von Phosphorchlorid mit Chloracetyl zu seyn. Man wendet defshalb besser das Phosphoroxychlorid zur Darstellung des Chloracetyls an. So dargestellt, wie es im Vorhergehenden angegeben wurde, ist das Chloracetyl eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche schwerer ist als das Wasser und an feuchter Luft schwach raucht. Sein erstickender Geruch erinnert zu gleicher Zeit an den der Essigsäure und den der Salzsäure; seine Dämpfe reizen lebhaft die Augen und die Lunge. Es kommt bei 55° ins Sieden. Das specifische Gewicht desselben im flüssigen Zustand ist 1,125 bei 11°.

Die Zusammensetzung des Chloracetyls wurde durch folgende Analysen festgestellt :

I.	0,515	Substanz gaben	0,579 Kohlensäure u. 0,1845 Wasser.
	0,266	„ „	0,487 Chlorsilber.
II.	0,302	„ „	0,338 Kohlensäure u. 0,107 Wasser.
	0,201	„ „	0,367 Chlorsilber.

Auf 100 berechnet :

	gefunden			berechnet	
	I.	II.			
Kohlenstoff	30,66	30,52	C_2	24,0	30,57
Wasserstoff	3,97	3,93	H_3	3,0	3,85
Chlor	45,30	45,17	Cl	35,5	45,22
Sauerstoff	20,07	20,38	O	16,0	20,36
	100,00	100,00		78,5	100,00.

Die vorstehende Formel wird durch die Bestimmung der Dampfdichte des Chloracetyls bestätigt :

	gefunden		berechnet
Lufttemperatur	11°		
Luftdruck	754mm	2 Vol. Kohlenstoffdampf	1,658
Temper. d. Dampfs	180°	3 „ Wasserstoff	0,207
Uebergew. d. Ballons	0,256 Grm.	1 „ Chlor	2,470
Räumlichk. d. Ballons	270,5 CC.	1 „ Sauerstoff	1,105
Zurückgeblieb. Luft	10 CC.		5,440
Dampfdichte	2,87		$\frac{5,440}{2}$ = 2,72.

Giefst man einige Tropfen Chloracetyl in Wasser, so sinken sie zuerst darin zu Boden, dann lösen sie sich auf, indem sie in der Flüssigkeit auf und nieder fahren, ähnlich wie Phosphoroxychlorid; es bildet sich hierbei nur Essigsäure und Salzsäure*) :

$$C_2H_3ClO + H_2O = C_2H_4O_2 + HCl.$$

Giefst man einige Tropfen Wasser zu Chloracetyl, so ist die Einwirkung in einem solchen Grade heftig, dafs eine wahre Explosion eintritt.

Ammoniak und Anilin wirken auf das Chloracetyl mit grofser Energie ein. Mit dem Anilin erhält man eine neue Verbindung, die ich weiter unten als *Acetanilid* beschreiben werde.

---

*) Die von Malaguti dargestellte, als *Aldehyde perchloré* bezeichnete Verbindung C_2Cl_4O ist offenbar die der Trichloressigsäure entsprechende Chlorverbindung. Wasser zersetzt sie in der That zu Salzsäure und Trichloressigsäure.

Wird Chloracetyl mit metallischem Zink in einer verschlossenen Röhre gelinde erwärmt, so wird das Metall lebhaft angegriffen, und es bildet sich eine braune theerartige Substanz; auf Zusatz von Wasser zu diesem Product scheiden sich braune Flocken aus (die beim Erwärmen sich zu einer braunen pechartigen Masse vereinigen), und zu gleicher Zeit entwickelt sich ein eigenthümlicher ätherartiger Geruch; die wässerige Flüssigkeit enthält Chlorzink.

Schwefelblei und Chloracetyl wirken lebhaft auf einander ein; eine farblose Flüssigkeit destillirt über, deren unangenehmer Geruch an den von Katzenurin erinnert. Diese Flüssigkeit löst sich in Wasser; die Lösung wird durch Quecksilberchlorid zuerst weifs, dann gelb gefällt. Dieser Niederschlag wird durch Aetzkali geschwärzt. Läfst man die Flüssigkeit, in welcher sich der Niederschlag bildete, kochen, so entwickelt sich Essigsäure. Der mit Wasser gewaschene und im Wasserbade getrocknete Niederschlag giebt bei dem Erhitzen ein weifses Sublimat von Quecksilberchlorür, eine gelbe Substanz, viel Essigsäure (wasserfreie?) und Schwefelquecksilber. Die übelriechende Flüssigkeit, welche aus Chloracetyl und Schwefelblei entsteht, ist vermuthlich *Schwefelacetyl.*

Chlorbutyryl. — Man bereitet es in derselben Weise wie das Chloracetyl; da es indefs viel weniger flüchtig als das letztere ist, mufs man die aufeinander einwirkenden Substanzen abwägen, um die Bildung einer zu beträchtlichen Menge von wasserfreier Buttersäure zu verhüten. Ich wende 2 Theile gut getrocknetes buttersaures Natron (3 Atome) auf etwa 1 Theil Phosphoroxychlorid an. Es ist vortheilhaft, das gepulverte Salz nach und nach in das Phosphoroxychlorid einzutragen; wollte man umgekehrt verfahren, und das flüssige Oxychlorid zu dem Salz fliefsen lassen, so könnte sogleich eine grofse Menge wasserfreier Buttersäure entstehen, da die Einwirkung schon in der Kälte lebhaft vor sich geht und

jeder Tropfen des Oxychlorids dann einen Ueberschufs von buttersaurem Salz vorfinden würde. Man unterwirft das Gemenge der Destillation, und rectificirt das flüssige Destillat über eine sehr kleine Menge buttersaures Salz, unter Beachtung, die Temperatur möglichst niedrig zu halten, damit die bei dieser Rectification gebildete wasserfreie Buttersäure nicht auch überdestillire.

Das Chlorbutyryl ist eine farblose, leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und an der Luft schwach raucht. Sein stechender Geruch erinnert zugleich an den der Buttersäure und den der Salzsäure; es siedet ohne Zersetzung bei etwa 95°.

0,333 Substanz gaben 0,549 Kohlensäure und 0,201 Wasser.

0,201 Substanz gaben 0,269 Chlorsilber.

Auf 100 Theile berechnet :

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	44,96	C_4	48,0	45,07
Wasserstoff	6,70	H_7	7,0	6,57
Chlor	33,07	Cl	35,5	33,33
Sauerstoff	15,27	O	16,0	15,03
	100,00		106,5	100,00.

Das Wasser zersetzt das Chlorbutyryl augenblicklich zu Buttersäure und Salzsäure :

$$C_4H_7ClO + H_2O = C_4H_8O_2 + HCl.$$

Die Einwirkung ist weniger heftig als die durch das Chloracetyl hervorgebrachte.

Das Chlorbutyryl wirkt sehr lebhaft auf das Anilin ein, unter Bildung von Salzsäure und einer neuen Verbindung, die ich weiter unten als *Butyranilid* beschreiben werde.

Wasserfreie Säuren, welche einbasischen Säuren entsprechen.

Wasserfreie Benzoësäure. — Diese Verbindung ist die erste einer einbasischen Säure entsprechende wasserfreie Säure, welche ich erhielt, indem ich auf dem experimentalen Wege das Problem über die Constitution dieser Klasse von Körpern zu lösen suchte.

Der Versuch, welcher zum Ausgangspunkt für meine Untersuchungen wurde, war folgender. Trocknet man benzoësaures Natron, mengt dieses Salz nach gleichen Aequivalenten (nahezu gleichen Gewichtstheilen) mit Chlorbenzoyl, und erwärmt das Gemenge auf einem Sandbad auf 130°, so entsteht eine klare Lösung, und bei einigen Graden über der angegebenen Temperatur sieht man Chlornatrium sich ausscheiden. Man läfst das Product erkalten und wascht es mit kaltem Wasser und mit Lösung von kohlensaurem Natron; es bleibt so als unlöslicher Rückstand eine weifse Substanz, die nichts anderes ist, als ganz reine wasserfreie Benzoësäure; die Einwirkung geht mit vollkommener Schärfe vor sich. Man kann das Product krystallisirt erhalten, indem man es in einer kleinen Menge heifsen Alkohols auflöst; bei dem Erkalten scheidet es sich als ein Oel ab, welches allmälig zu schönen, vollkommen farblosen schiefen Prismen erstarrt. Man mufs sich indefs davor hüten, zur Lösung der wasserfreien Benzoësäure mehr Alkohol anzuwenden, als nöthig ist, damit diese wasserfreie Säure beim Erkalten sich aus der Lösung ausscheide, denn eine längere Einwirkung des Alkohols auf die wasserfreie Benzoësäure verwandelt diese in Benzoëäther, so dafs man bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkohol viel von der wasserfreien Benzoësäure verliert.

Ein ausgezeichnetes Mittel, die wasserfreie Benzoësäure rasch darzustellen, besteht darin, Chlorbenzoyl auf neutrales oxalsaures Kali einwirken zu lassen. Man trocknet dieses

Salz vollständig, um sein Krystallisationswasser auszutreiben, bringt es fein gepulvert in einen Kolben und setzt etwa ein gleiches Gewicht Chlorbenzoyl hinzu; man erwärmt dann den Kolben über der Weingeistlampe, indem man ihn beständig drehend bewegt, um alle Theile des Gemenges gleichförmig zu erhitzen. Die Einwirkung ist vollendet, sobald der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist. Man läfst erkalten, zertheilt die Masse in kaltem Wasser, entfernt das Chlorkalium durch Waschen mit kaltem Wasser (und, wenn nöthig, die etwa im Chlorbenzoyl enthalten gewesene gewöhnliche Benzoësäure durch ein wenig Ammoniak), und läfst aus Alkohol krystallisiren. Die Einwirkung, durch welche das oxalsaure Kali die wasserfreie Benzoësäure liefert, geht vor sich nach der Gleichung:

$$C_2K_2O_4 + 2\ C_7H_5ClO = 2\ KCl + C_{14}H_{10}O_3 + CO + CO_2.$$

Die vortheilhafteste unter allen Bereitungsarten besteht ohne Zweifel in der Anwendung des Phosphoroxychlorids, denn dieses Reagens überhebt der vorläufigen Darstellung des Chlorbenzoyls, da diese letztere Verbindung stets in der ersten Phase der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf ein benzoësaures Salz entsteht (vergl. S. 64). Man bringt die Quantität Oxychlorid, die man anwenden will, in einen Kolben, und setzt nach und nach etwas mehr als das fünffache Gewicht von feingepulvertem benzoësaurem Natron hinzu, indem man den Kolben beständig umschwenkt, damit die sofort eintretende Reaction gleichmäfsig durch die ganze Masse hindurch vor sich gehe. Dann bringt man den Kolben in ein Luftbad oder Oelbad, welches auf 150° erhitzt ist. Die Einwirkung ist vollendet, wenn das Gemenge nicht mehr nach Chlorbenzoyl riecht. Man wascht das Product mit kaltem Wasser, dem man etwas kohlensaures Natron oder kaustisches Ammoniak zusetzt, um das Chlorbenzoyl wegzunehmen, wenn man etwa zuviel Phosphoroxychlorid angewendet hätte.

Will man grofse Mengen wasserfreier Benzoësäure darstellen, so reinigt man sie besser durch Destillation, als durch Umkrystallisiren aus Alkohol; doch braucht man zu ersterer eine sehr hohe Temperatur. Es geht ein farbloses Oel über, welches bei dem Erkalten zu sehr spitzen Rhomben oder nadelförmigen Prismen erstarrt, die einen sehr schwachen Geruch nach bitteren Mandeln besitzen, welcher vielleicht auf der Zersetzung einer Spur der Substanz beruht. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen Krystalle sind glänzender, und riechen gewöhnlich schwach nach Benzoëäther. Man kann, wie man dieses bei dem Wismuth und dem Schwefel thut, durch Schmelzen schöne Krystalle von wasserfreier Benzoësäure erhalten; eine sehr gelinde Wärme reicht hin, sie zu schmelzen, und läfst man dann langsam erkalten und giefst das noch Flüssige ab, so erhält man Gruppen vollkommen ausgebildeter Krystalle.

Folgende Analysen dienten zur Feststellung der Zusammensetzung der wasserfreien Benzoësäure :

I. 0,370 Substanz gaben 1,005 Kohlensäure und 0,1505 Wasser.

II. 0,347 Substanz (von anderer Bereitung, mittelst oxalsauren Kalis) gaben 0,943 Kohlensäure und 0,140 Wasser.

III. 0,343 Substanz von einer dritten Darstellung gaben 0,940 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

IV. 0,300 Substanz von einer vierten Darstellung gaben 0,816 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet :

	Gefunden				Berechnet		
	I.	II.	III.	IV.			
Kohlenstoff	74,05	74,11	74,41	74,18	C_{14}	168	74,32
Wasserstoff	4,51	4,48	4,51	4,66	H_{10}	10	4,42
Sauerstoff	21,44	21,41	21,08	21,26	O_3	48	21,26
	100,00	100,00	100,00	100,00		226	100,00.

Die wasserfreie Benzoësäure bildet schiefe Prismen, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether ziemlich löslich sind. Ihre frisch bereitete Lösung reagirt neutral. Sie schmilzt schon bei 42°; die in Wasser geschmolzene Substanz bleibt nach dem Erkalten lange Zeit, selbst beim Schütteln, flüssig. Siedendes Wasser macht sie sauer reagirend; doch ist zur vollständigen Umwandlung dieser Substanz in gewöhnliche, s. g. gewässerte Benzoësäure längeres Kochen nothwendig. Die Umwandlung wird rascher durch die ätzenden Alkalien bewirkt.

Ammoniak scheint in der Kälte nicht darauf einzuwirken, aber beim Erhitzen der Flüssigkeit löst sich die wasserfreie Benzoësäure rasch auf; ist die Lösung concentrirt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Benzamid ab; doch bleibt auch viel benzoësaures Ammoniak in Lösung.

Das Anilin wirkt gleichfalls in der Kälte nicht ein, aber eine schwache Temperaturerhöhung reicht hin, Auflösung zu bewirken; es entwickelt sich Wasser und die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu prächtigen Blättern von Benzanilid. Man findet weiter unten die Analyse des so erhaltenen Benzanilids.

Die wasserfreie Benzoësäure destillirt ohne Zersetzung bei etwa 310°.

Wasserfreie Zimmtsäure. — Man erhält diese Verbindung leicht nach demselben Verfahren, welches zur Darstellung der wasserfreien Benzoësäure dient, mit Anwendung von gut getrocknetem zimmtsaurem Natron und Phosphoroxychlorid. Am Zweckmäfsigsten nimmt man 6 Theile zimmtsaures Natron auf 1 Theil Phosphoroxychlorid. Man wascht das Product mit kaltem Wasser und mit Lösung von kohlensaurem Natron, läfst es trocknen, und krystallisirt es aus siedendem Alkohol.

Ich habe die wasserfreie Zimmtsäure auch erhalten, indem ich Chlorcinnamyl auf neutrales oxalsaures Kali einwirken liefs.

Die wasserfreie Zimmtsäure scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Form eines weifsen krystallinischen Pulvers aus, welches aus mikroscopischen Nadeln besteht. Sie ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol; die letztere Flüssigkeit löst sie bei dem Sieden etwas reichlicher, jedoch immer noch in ziemlich geringer Menge. Sie schmilzt bei 127°; durch siedendes Wasser wird sie sauer reagirend.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Resultaten.

I. 0,256 Substanz gaben 0,727 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

II. 0,202 Substanz von einer anderen Bereitung (mittelst oxalsauren Kalis) gaben 0,574 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet :

	Gefunden		Berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	77,44	77,42	C_{18}	216	77,69
Wasserstoff	5,11	5,05	H_{14}	14	5,03
Sauerstoff	17,45	17,53	O_3	48	17,28
	100,00	100,00		278	100,00.

Wasserfreie Cuminsäure. — Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach demselben Verfahren, wie die der Benzoësäure-Cuminsäure (vergl. weiter unten), mit Anwendung gleicher Theile getrockneten cuminsauren Natrons und Chlorcumyls. Dieses erhält man leicht aus Cuminsäure mittelst Phosphorchlorid, nach Cahours' Verfahren.

Das Product der Einwirkung von Chlorcumyl auf cuminsaures Natron ist eine syrupartige Masse, aus welcher man die wasserfreie Cuminsäure mittelst Aether auszieht, indem man ganz so wie bei der Darstellung der Benzoësäure-Cuminsäure verfährt. Doch entzieht heifses Wasser nicht immer alles Chlor-

natrium, und die ätherische Lösung ist gewöhnlich milchig und klärt sich nicht vollständig; auch scheidet sich beim Verdunsten derselben eine gewisse Menge Chlornatrium ab, von welcher man die wasserfreie Cuminsäure dadurch reinigt, dafs man den Verdunstungsrückstand nochmals mit Aether behandelt, filtrirt, und von neuem abdampft.

Nach dem Verjagen des Aethers bleibt die wasserfreie Cuminsäure als ein dickes, farbloses oder schwach gefärbtes Oel zurück; sie ist geschmacklos, riecht sehr schwach, an den Geruch der Aether der fetten Säuren erinnernd, und stimmt in ihrem Aussehen ganz mit der Benzoësäure-Cuminsäure überein; sie unterscheidet sich indefs von der letzteren dadurch, dafs sie mit der Zeit theilweise fest wird. Das Oel erfüllt sich nach und nach mit kleinen glänzenden Rhomben, welche denen ähnlich sehen, die man bei der Krystallisation der wasserfreien Benzoësäure wahrnimmt, und welche ihm schon nach 24 Stunden die Consistenz von fest gewordenem Olivenöl geben.

Man kann die wasserfreie Cuminsäure auch aus cuminsaurem Natron und Phosphoroxychlorid erhalten.

I. 0,394 frisch bereitete ölige Substanz gaben 1,119 Kohlensäure und 0,254 Wasser.

II. 0,317 desselben Products, welches zu einer butterartigen Masse geworden war, gaben 0,899 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

Aus diesen Analysen folgt die Zusammensetzung :

	Gefunden		Berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	77,43	77,35	C_{20}	240	77,42
Wasserstoff	7,15	7,17	H_{22}	22	7,10
Sauerstoff	15,42	15,58	O_{8}	48	15,48
	100,00	100,00		310	100,00.

An feuchter Luft erfüllt sich die wasserfreie Cuminsäure mit glänzenden Blättchen von s. g. gewässerter (gewöhnlicher) Cuminsäure und wird sie zuletzt gänzlich in letztere umgewandelt.

Zertheilt man die ölige wasserfreie Cuminsäure in Ammoniak, so wird sie nach und nach fest und gänzlich in Cuminamid umgewandelt. Man findet weiter unten die analytischen Resultate, welche die Identität dieses Products mit dem von Field erhaltenen Cuminamid darthun.

Wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure. — Man bereitet diese Verbindung, indem man in einem Kolben getrocknetes cuminsaures Natron (20 Theile) mit Chlorbenzoyl (15 Theilen) erhitzt. Im Augenblick der Berührung beider Substanzen tritt eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein, so dafs die ganze Masse flüssig wird; es scheint also zuerst einfach eine Verbindung zwischen den beiden Substanzen vor sich zu gehen. Man erhitzt alsdann bis zum Verschwinden des Geruchs nach Chlorbenzoyl, und läfst erkalten. Das Product besteht in einer syrupartigen, dicken, kaum gefärbten und geruchlosen Masse. Man setzt Wasser zu und erwärmt gelinde, um das Chlornatrium aufzulösen; die Benzoësäure-Cuminsäure bleibt dann am Boden des Kolbens in Form eines dicken Oels, welches man mit Lösung von kohlensaurem Natron und mit Wasser wascht. Nach dem Abgiefsen der wässerigen Flüssigkeit schüttelt man das Oel mit alkoholfreiem Aether, giefst die ätherische Schichte ab und läfst sie in einer Schale bei gelinder Wärme stehen, um den Aether und die Feuchtigkeit zu verjagen.

So dargestellt ist die Benzoësäure-Cuminsäure eine dickflüssige, einem fetten Oel ähnliche, kaum gefärbte und geruchlose Flüssigkeit. Sie läfst sich nicht unzersetzt destilliren; sie giebt dabei eine saure butterartige Masse, die sich in dem Hals der Retorte verdichtet. Doch scheint sie bei dem

Erhitzen in einem offenen Gefäfs sich unzersetzt zu verflüchtigen; die von ihr dann gebildeten Dämpfe sind stark beifsend. Sie ist schwerer als Wasser, und sinkt in dieser Flüssigkeit zu Boden, ohne sich damit zu mischen. Ihr spec. Gewicht ist 1,115 bei 23°. Im feuchten Zustande aufbewahrt wird sie mit der Zeit sauer. Durch Alkalien wird sie zu einem Gemenge von benzoësaurem und cuminsaurem Salz.

0,3935 Benzoësäure-Cuminsäure gaben 1,095 Kohlensäure und 0,219 Wasser.

Hieraus folgt die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_3$, welche Formel 1 Atom Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ + 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ — 1 Atom Wasser H_2O ausdrückt.

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	75,89	C_{17}	204	76,12
Wasserstoff	6,18	H_{16}	16	5,97
Sauerstoff	17,93	O_3	48	17,91
	100,00		268	100,00.

Zertheilt man Benzoësäure-Cuminsäure in Ammoniak, so giebt sie, wie die wasserfreie Cuminsäure, Cuminamid, aber zugleich erhält man Benzamid oder benzoësaures Ammoniak, welches man leicht von dem Cuminamid mittelst siedender Ammoniakflüssigkeit trennt, in der das Cuminamid nur in sehr geringer Menge löslich ist.

Wasserfreie Benzoësäure-Zimmtsäure. — Diese Verbindung wird wie die Benzoësäure-Cuminsäure dargestellt; man wendet dazu 7 Theile Chlorbenzoyl und 10 Theile getrocknetes zimmtsaures Natron an. Sie ist ein fettes Oel, der Benzoësäure-Cuminsäure ähnlich, von 1,184 spec. Gewicht bei 23°. Sie wird gleichfalls im feuchten Zustande mit der Zeit sauer. Durch Alkalien wird sie zu einem Gemenge von zimmtsaurem und benzoësaurem Salz.

0,317 Substanz gaben 0,884 Kohlensäure und 0,136 Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{16}H_{12}O_3$, welche 1 Atom Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ + 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ — 1 Atom Wasser H_2O ausdrückt.

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	76,04	C_{16}	192	76,19
Wasserstoff	4,73	H_{12}	12	4,78
Sauerstoff	19,23	O_3	48	19,03
	100,00		252	100,00.

Bei der Destillation der Zimmtsäure-Benzoësäure zersetzt sie sich gänzlich. Es geht ein gelbes, wie Cinnamen riechendes Oel über, und gleichzeitig eine saure, in kohlensaurem Natron lösliche Substanz. Aus dem gelben Oel scheiden sich mit der Zeit Krystalle von wasserfreier Benzoësäure aus (die Analyse IV wurde mit einem auf diese Art erhaltenen Product angestellt).

Wasserfreie Benzoësäure-Essigsäure. — Man erhält diese Verbindung leicht, indem man Chloracetyl mit getrocknetem benzoësaurem Natron zusammenbringt; die Einwirkung ist sehr lebhaft und geht vor sich, ohne dafs Erwärmung nöthig wäre. Das syrupartige, mit Wasser und mit Lösung von kohlensaurem Natron gewaschene Product giebt ein neutrales Oel, welches schwerer ist als Wasser und angenehm nach spanischem Weine riecht. Dieses Oel läfst sich von Wasser und anderen Verunreinigungen leicht in der Art befreien, dafs man es mit alkoholfreiem Aether schüttelt, und aus der Lösung den Aether durch gelinde Erwärmung verjagt.

I. 0,3275 Substanz gaben 0,800 Kohlensäure und 0,150 Wasser.

II. 0,295 Substanz gaben 0,713 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_9H_8O_3$, welche 1 Atom Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ — 1 Atom Wasser H_2O ausdrückt.

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.			
Kohlenstoff	66,00	65,89	C_9	108	65,85
Wasserstoff	5,08	4,89	H_8	8	4,87
Sauerstoff	28,92	29,32	O_3	48	29,28
	100,00	100,00		164	100,00.

Durch die Einwirkung von siedendem Wasser wird die Benzoësäure-Essigsäure sauer reagirend, doch geht die Zersetzung nur langsam vor sich; aber die caustischen und selbst die kohlensauren Alkalien verwandeln die Benzoësäure-Essigsäure rasch in benzoësaures und essigsaures Salz.

Unterwirft man die Benzoësäure-Essigsäure der Destillation, so beginnt sie bei 150° zu sieden, aber das Thermometer steigt fortwährend rasch. Wasserfreie Essigsäure geht über, während der Rückstand sich schwach bräunt. Unterbricht man die Destillation bei 280° und läfst man den Rückstand erkalten, so wird er zu einer Masse von Krystallen von wasserfreier Benzoësäure :

$$2\ C_9H_8O_3 = C_4H_6O_3 + C_{14}H_{10}O_3$$

Benzoësäure-Essigsäure.	Wasserfreie Essigsäure.	Wasserfreie Benzoësäure.

Diese Reaction erklärt die Bildung der wasserfreien Essigsäure mittelst essigsauren Kalis und Chlorbenzoyls, welche Bildungsweise im Verlauf dieser Abhandlung ausführlicher besprochen werden wird.

Wasserfreie Cuminsäure-Essigsäure. — Diese Verbindung erhält man in derselben Weise wie die vorhergehende, bei Anwendung von cuminsaurem Natron und Chloracetyl.

Sie ist ein neutrales Oel, schwerer als Wasser, angenehm nach spanischem Wein riechend, und ihre Eigenschaften sind überhaupt nahezu dieselben wie die der Benzoësäure-Essigsäure. Durch Alkalien wird sie zu cuminsaurem und essigsaurem Salz.

0,465 Substanz gaben 1,196 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

Hiernach ist die Zusammensetzung :

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	70,14	C_{12}	144	69,90
Wasserstoff	6,93	H_{14}	14	6,80
Sauerstoff	22,93	O_6	48	23,30
	100,00		206	100,00.

Im feuchten Zustand wird die Cuminsäure-Essigsäure schnell sauer, und es bilden sich dann schöne Blättchen von s. g. gewässerter (gewöhnlicher) Cuminsäure, während das Oel zugleich den Geruch nach Essigsäure entwickelt.

0,206 dieser Blättchen gaben 0,551 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

Diese Resultate entsprechen der Zusammensetzung der Cuminsäure *) :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	72,91	73,41
Wasserstoff	7,38	7,34
Sauerstoff	19,71	19,25
	100,00	100,00.

Die Cuminsäure-Essigsäure zersetzt sich bei der Destillation wie die Benzoësäure-Essigsäure.

Wasserfreie Zimmtsäure-Essigsäure. — Chloracetyl wirkt lebhaft auf zimmtsaures Natron ein, und das Gemenge erhitzt sich beträchtlich; das Product riecht stark nach wasserfreier Essigsäure, und es scheint, dafs die durch die Einwirkung entwickelte Wärme die Spaltung eines Theils der so sich

*) Die Blättchen waren nur zwischen Fliefspapier ausgeprefst worden; auch enthielten sie noch eine Spur ölartiger Substanz (Cuminsäure-Essigsäure), was sich auch durch Auflösen derselben in kohlensaurem Natron in der Kälte nachweisen liefs. Daher der geringe Verlust an Kohlenstoff.

bildenden Zimmtsäure-Essigsäure bewirkt. Diese ist übrigens eine Verbindung von sehr geringer Beständigkeit, denn bei dem Waschen des Products der Einwirkung mit kohlensaurem Natron entwickelt sich stets Kohlensäure, und Aether entzieht der teigigen Masse nur ein mit Zimmtsäure gemischtes Oel. Dieses Oel gleicht ganz und gar der Benzoësäure-Essigsäure, ist gleichfalls schwerer als Wasser und besitzt fast ganz denselben Geruch; aber es war mir nicht möglich, es in hinlänglicher Reinheit für die Analyse zu erhalten.

(Die Fortsetzung dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber das gegenseitige Verhalten der beiden Blutlaugensalze und des Nitrats und der einfachen Verbrennungsproducte des Silbers;

von Prof. *O. B. Kühn.*

1. Die Niederschläge, welche gemeines Blutlaugensalz in den verschiedenen Metallsolutionen hervorbringt, werden sehr häufig für Verbindungen, die mit dem Blutlaugensalze gleiche Formeln hätten, angesehen. Diese Ansicht erleidet jedoch an einigen Stellen bedeutende Ausnahmen. Ich werde jetzt zunächst eine dergleichen besprechen, nämlich das Product, welches durch Monocyan-Eisen-Kalium in einer Auflösung von Silbernitrat entsteht.

2. Bei überschüssigem salpetersaurem Silber giebt das Cyan-Eisen-Kalium einen völlig weifsen Niederschlag, der aber beim Auswaschen, besonders mit heifsem Wasser, schmutzig wird, und nach dem Trocknen blau erscheint; dabei wird Cyan oder Cyanwasserstoff frei.

3. Schüttet man die Auflösung des salpetersauren Silbers zu Blutlaugensalz, so dafs letzteres nicht vollständig zersetzt wird, so ist der Niederschlag beim geringsten Säureüberschusse sogleich bläulich, wird aber weifs, sowie man ihn mit salpetersaurem Silber übergiefst, ist und bleibt auch weifs unter der Flüssigkeit, wenn man völlig neutrales Silbernitrat mit dem Cyan-Eisen-Kalium zusammenbringt. In beiden Fällen scheidet sich der Niederschlag anfangs ganz gut von der Flüssigkeit, die jedoch schon Spuren von Silber enthält. Zieht man die erste Flüssigkeit mit einem Heber ab, und giefst dafür ein gleiches Mafs frisches Wasser auf den Bodensatz, so klärt sich die Flüssigkeit nach dem Schütteln schon merklich langsamer, und die dritte oder gar vierte Flüssigkeit bleiben Tage lang trüb und schlammig.

4. Ersterer Niederschlag (2) läfst sich gut filtriren und die abgehende Flüssigkeit bläut zu keiner Zeit Eisensesquichlorid; sie fängt nur an, nach Cyanwasserstoff zu riechen, wenn durch das Schmutzigwerden des Niederschlags der Anfang der Zersetzung desselben angezeigt wird.

5. Letzterer Niederschlag (3) verstopft alsbald das Filter, und liefert eine trübe Flüssigkeit, welche anfangs nur eine Spur von Silber zu erkennen giebt, später aber die Silberreaction besser und zuletzt stark zeigt. Der Geruch nach Cyanwasserstoff hält gleichen Schritt mit der Silberreaction. Bei Anwendung völlig neutralen Silbernitrats und bei Abhaltung der atmosphärischen Luft ist die Entwicklung von Cyanwasserstoff viel schwächer.

6. Der weifse Niederschlag von 2, noch unter 80° C. getrocknet, riecht nach Cyanwasserstoff, ist oberflächlich blau, im Innern gelblich, und verbrennt mit hellleuchtender Flamme, wenn man denselben in einem bedeckten Porcellantiegel erst langsam, dann immer stärker und stärker erhitzt, und endlich rasch den Deckel wegnimmt; nachdem die helle Farbe ver-

löscht ist, beobachtet man nur noch blasse blaue Flämmchen um den schwarzen Rückstand im Tiegel herum. Die Masse ist bedeutend zusammen gesunken, und zeigt viel metallisches Silber. Die helle Flamme ist, wie man ohne Weiteres sieht, die des verbrennenden Cyans, die blasse die von Kohlenoxydgas.

7. Der Rückstand, 1,454 von 1,829 betragend, reagirte nicht im Geringsten alkalisch. Er löste sich in Salpetersäure mit Zurücklassung von 0,033 rothen Eisensesquioxyds auf. Aus der Flüssigkeit schlug Chlorwasserstoff 1,657 Chlorsilber nieder, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit Aetzammoniak 0,167 Eisensesquioxyd. Die ammoniakalische Flüssigkeit hinterliefs beim Abdampfen salpetersaures und Chlorwasserstoff-Ammoniak, welches beim Glühen einen äufserst geringen Rückstand lieferte; er betrug 0,004, gab an heifses Wasser kein Chlorid ab, und schien nur in Kieselsäure, von den Gefäfsen herrührend, zu bestehen.

8. 0,700 des nämlichen Niederschlags von 2. vom nämlichen Trockenheitszustande wie in 7., lieferte mit Kupferoxyd gemengt, und in gewöhnlicher Weise mit Vorschlag von metallischem Kupfer verbrannt, 0,017 Wasser und 0,251 Kohlensäure. Hieraus berechnet sich :

Ag	68,12	7	756,7	68,68	oder	7	756,7	68,19	(67,95)
Fe	7,65	3	84,0	7,62		3	84,0	7,57	(7,54)
Cy	21,19	9	234,0	21,24		9	234,0	21,09	(21,01)
HO	2,43	3	27,0	2,45		3	27,0	2,43	(2,42)
	99,39		1101,7	100,00			1101,7	99,28	
O	0,61					1	8	0,72	(1,08)
	100,00						1109,7	100,00	100,00.

Das Wasser als unwesentlich betrachtend könnte man folgende Cyanide annehmen : 5 AgCy + Ag_2Cy + 3 FeCy

oder nach der zweiten Berechnung : 7 AgCy + 2 FeCy + FeO.

9. Die erste in 8. gegebene Vorstellung hat einen sehr schwachen Punkt. Denn darnach müfste Silbersemicyanid schon bei gewöhnlicher Temperatur sich bilden, was sonst sich nicht beobachten läfst; man müfste annehmen, dasselbe sey entstanden, indem etwas Eisenmonocyanid sich bläute, also zum Theil in Sesquicyanid überging; auch bliebe der Verlust von 0,61 pC. unerklärt. Daher ist die zweite Ansicht wohl wahrscheinlicher, nach welcher ein Theil des Eisens aus der Luft Sauerstoff angezogen haben könnte. Statt des oben angenommenen Eisenmonoxyds liefse sich vielleicht besser Oxydoxydul oder Sesquioxyd vermuthen : die oben parenthesirten Werthe sind nach letzterer Voraussetzung berechnet. Die Menge des Cyans ist in dieser Berechnung etwas zu gering angesetzt; die bläuliche Farbe läfst allerdings ein Cyanblau voraussetzen, also eine gewisse Menge Cyan mehr als im Monocyanid; die Annahme von $\frac{1}{12}$ Aeq. mehr Cyan und von $1\frac{1}{3}$ Sauerstoff giebt die Procente : Ag 67,89, Fe 7,54, Cy 21,19, HO 2,42, O 0,96, und die nächsten binären Verbindungen wären : 21 AgCy, $5\frac{1}{2}$ FeCy, $\frac{1}{4}$ Fe_2Cy_3, Fe_3O_4.

10. Die Masse von einer zweiten rasch ausgeführten Darstellung mit völlig neutralem salpetersaurem Silber sah getrocknet mittelblau, hier und da rostfarbig aus, und gab von 1,007 Masse 0,879 Silberchlorid nebst 0,004 metallischen Silbers vom Filter, woraus sich 0,66570 Silber = 66,11 pC. berechnete; ferner ward 0,114 Eisensesquioxyd erhalten, = 0,0798 metallischen Eisens = 7,93 pC.; endlich lieferten 0,345 beim nämlichen Trockenheitszustande gewogen und mit chromsaurem Blei verbrannt 0,142 CO_2 = 0,08391 Cy = 24,32 pC. Also hat sich ergeben :

Ag	66,11	6½	702,65	66,28
Fe	7,93	3	84,00	7,92
Cy	24,32	10	260,00	24,52
	98,36		1046,65	98,72
HO	1,64	1½	13,50	1,28
	100,00		1060,15	100,00.

Darnach hat man folgende Cyanide anzunehmen : 13 AgCy, 4 FeCy, Fe_2Cy_3. Nimmt man anfangs auch reines Monocyanid vom Eisen an, so ist doch immer etwas Silbercyanid im Ueberschusse gegen die Formel des Blutlaugensalzes.

11. Aus den in 7. und 8. und in 10. mitgetheilten Versuchen geht also hervor, dafs die Niederschläge, wie sie eben erhalten worden sind, nicht mehr die im gelben Cyan-Eisen-Kalium vorgezeichnete Mischung besitzen : es bildet sich auf Kosten des Eisencyanids Cyansilber und das Eisen wird, wie der Versuch wirklich nachweist, durch den Sauerstoff des Silberoxyds oxydirt, und durch die Salpetersäure in Auflösung übergeführt. Nur auf diese Weise ist das mehr oder minder grofse Uebergewicht des Silbercyanids über das des Eisens zu erklären.

12. Die Zersetzbarkeit des Cyaneisens durch salpetersaures Silber hat schon lange Wöhler angegeben. Folgendes hat Verfasser beobachtet. Sehr trocknes Cyanblau, aus gewöhnlichem Cyan-Eisen-Kalium und sehr überschüssigem Eisensesquichlorid dargestellt, und so lange mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, bis das über dem Cyanblau stehende Wasser auch nicht im Entferntesten Silbersolution veränderte, welches Cyanblau aber trotz des angewandten Ueberschusses von Eisensesquichlorid doch noch Kalium enthielt, entfärbte sich mit Auflösung von Silbernitrat übergossen bei gewöhnlicher Temperatur alsbald, und verwandelte sich in schmutzigweifse Flocken, mit einem Stich von mattem Blau; bei sehr mäfsiger Wärme (nicht über 60° C.) ward der Bodensatz rasch rost-

farbig; die davon abgesonderte Flüssigkeit trübte sich auf Zusatz von Wasser durch Zersetzung der Verbindung von Cyansilber und salpetersaurem Silber, und Aetzammoniak erzeugte einen dicken braunrothen Niederschlag. Entwicklung eines Zersetzungsproductes von Salpetersäure in der Kälte ist weder durch Entwicklung von Gasbläschen, noch durch den Geruch, noch durch schwefelsaures Eisenmonoxyd, wovon einige feuchte Krystalle in einem Papierfilterchen im obern Theile der Proberöhre aufgehangen worden waren, zu bemerken. Das Cyan wird dem Eisen durch das Silber entzogen, während das Eisen durch den Sauerstoff des Silberoxyds oxydirt, und das Product grofsen Theils in der Salpetersäure aufgelöst wird, was natürlich vollständig nur erwartet werden dürfte, wenn man hinreichendes Silber anwendete; diefs müfste aber ziemlich viel betragen, da das Aequivalent des Silbers etwa viermal so grofs ist, als das des Cyans; es bleibt jedoch immer eine Portion von Eisenoxydoxydul ungelöst, was gehörig ausgewaschen in Chlorwasserstoff vollständig löslich ist; die Auflösung färbt sich mit beiden Blutlaugensalzen blau.

13. Darf man hiernach erwarten, dafs der Niederschlag, welchen Einfach-Cyan-Eisen-Kalium in salpetersaurem Silber erzeugt, bei dem geringsten Ueberschufs des letzteren unverändert bleiben werde, besonders wenn die Berührung des Niederschlags mit der Flüssigkeit längere Zeit andauert? Man sehe, wie selbst das getrocknete Cyan-Eisen-Silber mit salpetersaurem Silber sich verhält.

14. Der getrocknete Niederschlag, wie er in 6. beschrieben ist, mit salpetersaurem Silber in Auflösung längere Zeit digerirt, und später wenig erhitzt, färbt sich rostfarben, und in die röthlichgelbe Flüssigkeit ist Cyansilber übergegangen und ziemlich viel Eisen, letzteres als Sesquioxyd. Die Flüssigkeit ist trüb und trübt sich auf Zusatz von Salpeter-

säure noch mehr, so dafs sie undurchsichtig wird. Der nach längerer Zeit gebildete röthlichgelbe Bodensatz nimmt bei Digestion mit verdünnter Schwefelsäure weifse Farbe an, er wird flockig: es ist Cyansilber ausgeschieden, die schwefelsaure Flüssigkeit enthält Eisensesquioxyd und wenig Silber. Nach vollständiger Ausziehung mit Schwefelsäure und heifsem Wasser löst sich der bleibende gelblichweifse Rückstand in Ammoniak bis auf wenige gelbe Flocken von Eisensesquioxyd auf, in der Wärme leichter als in der Kälte. Aus heifser Auflösung erscheinen blätterige Krystalle, vielleicht die nämliche Verbindung, welche Liebig und Redtenbacher erhalten haben, als sie zu warmem Cyanwasserstoff-Ammoniak salpetersaures Silber zusetzten; hier hat man ohne allen Zweifel eine Verbindung von Cyansilber mit Ammoniak vor sich.

15. Mit reinem Silberoxyd wird der Niederschlag von 2. vor dem völligen Austrocknen rasch gelb und später scheidet sich viel metallisches Silber aus, was das Gefäfs mit einem schönen Spiegel belegt; die nämliche Erscheinung zeigt sich, jedoch etwas langsamer, bei gleicher Behandlung des getrockneten Niederschlags (von 6.).

16. Salpetersäure in der Kälte auf den getrockneten Niederschlag (von 6.) gegossen, entwickelte sogleich eine Menge kleiner Luftblasen; ein gelbes Gas konnte zwar nicht entdeckt werden, aber der Geruch nach salpetriger Säure liefs sich leicht und bestimmt wahrnehmen; der bläuliche Körper ward sogleich schwarz, und die Flüssigkeit gab sodann mit Chlorwasserstoff einen dicken Niederschlag, mit Aetzammoniak braungelbe Flocken. Bei geringer Erhitzung färbt sich der schwarze Rückstand unter Entwicklung von Zersetzungsproducten der Salpetersäure sehr schnell gelbbraun, und vermindert sich sehr in Masse; die Flüssigkeit zeigt die vorigen Reactionen, nur stärker, und die ersten Portionen des Am-

moniaks geben einen weifsen Niederschlag, der aber bei mehr Ammoniak bis auf die gelbbraunen Flocken verschwindet.

17. Der Niederschlag von 2. löst sich in Aetzammoniak *nicht* auf, auch nicht zu einer trüben Flüssigkeit. Bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelindem Erhitzen färbt sich der weifse Niederschlag gelblichbraun, anfangs sehr hell, später so braun, wie etwa frischgefälltes Schwefelwasserstoff-Zinnbisulphid. Aus der warmen ammoniakalischen Flüssigkeit setzen sich beim Abkühlen perlglänzende Schuppen, wie Borsäurehydrat aussehend, oder gröfsere quadratische Tafeln ab, offenbar die nämliche Verbindung wie die in 14. erwähnte.

18. Setzt man Cyan-Eisen-Kalium zu einer Auflösung von salpetersaurem Silber in sehr viel Aetzammoniak, so entsteht mit dem ersten Tröpfchen sogleich ein schneeweifser Niederschlag, ohne Widerrede eine Verbindung von Cyan-Eisen-Silber mit Ammoniak, eine jener Verbindungen, welche Bunsen bei anderen Metallen, wie beim Kupfer, Quecksilber u. a. dargestellt und untersucht hat. Bei überschüssigem Cyan-Eisen-Kalium zeigt der weifse Niederschlag nach etwa 20 Stunden eine röthliche, fast krystallinische Decke, wird aber in sehr gelinder Wärme durch und durch rostfarben, ebenso wie die darüberstehende Flüssigkeit, welche eine sehr beträchtliche Menge von Silber enthält; der färbende Theil setzt sich sehr langsam aus der Flüssigkeit ab, und geht mit durch das Filter hindurch, die abfiltrirte Flüssigkeit trübend.

19. Aetzkali färbt den Niederschlag von 2. sogleich hellbraun, etwa so als wäre der jetzt bleibende Bodensatz Silberoxyd; die Flüssigkeit enthält aber weder wenn sie sogleich abfiltrirt, noch wenn sie einige Zeit mit dem Ungelösten digerirt wird, Blutlaugensalz; Eisenchlorid wird nicht im Geringsten gebläut, nachdem man sie mit Chlorwasserstoff

neutralisirt hat; wohl aber enthält sie Silber, und offenbar als Cyansilber durch Cyankalium aufgelöst.

20. Der Versuch von 19. zeigt also die Unrichtigkeit einer in die neueren Handbücher (z. B. L. Gmelin's, Bd. II, S. 247) übergegangene Angabe von Ittner, welcher die sonst für solche Niederschläge durch Cyan-Eisen-Kalium geltende Zersetzung mittelst Aetzkalis behauptete. Die Angabe war aber schon dadurch verdächtig, dafs derselbe Ittner angegeben hatte, das Cyansilber zersetze sich nicht durch Aetznatron. Aber auch diese letzte Behauptung ist falsch. Denn Cyansilber wird zwar in der Kälte von Aetzkali anscheinend nicht angegriffen, aber bei sehr mäfsiger Wärme langsam, beim Kochen schnell schwarz gefärbt; in der Flüssigkeit zeigt sich Silber; es ist also durch kreuzweise Zersetzung Silberoxyd und Cyankalium gebildet, welches letzteres die andere Hälfte des unzersetzt gebliebenen Cyansilbers in Auflösung überführt; das hier in chemischer Verbindung sich vorfindende Cyansilber ist nun vor weiterem Angriff durch Kali gedeckt. Ist Cyansilber bei dieser Behandlung mit Aetzkali unverändert geblieben, so hat man eine neutrale Flüssigkeit.

21. So wie Aetzkali wirken auch Natron, Baryt, Strontian, Kalk auf das Cyansilber. Magnesia äufsert auch bei langem Kochen keine Wirkung.

22. Wie salpetersaures Silber mit sehr viel überschüssigem gelbem Blutlaugensalz sich verhält, ist in 3. und 5. bereits angegeben. Es war von Interesse, auch die hier entstehenden Producte etwas genauer kennen zu lernen. Der erste, gleich vom Anfange bläuliche Niederschlag läfst sich, wie gesagt, nicht waschen; er bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt, oder es bilden sich wegen langsam fortschreitender Zersetzung der gegebenen Körper immer neue Ausscheidungen; die Filter werden sehr bald so vollständig verstopft, dafs Flüssigkeit tagelang darauf stehen bleibt. Der Nieder-

schlag ist noch feucht sehr zähe, und klebt dem Papiere aufserordentlich fest an, so dafs er ohne Papierfasern nicht abgenommen werden kann; auch nachdem er getrocknet ist, läfst er sich nicht rein abnehmen. Er ist getrocknet mittelblau, verhältnifsmäfsig schwer zu zerreiben. Trotz dem, dafs man nicht erwarten durfte, das Product in erträglich reinem Zustande zu erlangen, ward es doch, so wie es eben zum Vorschein gekommen war, analysirt, um wenigstens den Gang der Zersetzung zu übersehen. Die Analyse nahm man nach derselben Methode vor, wie die in 7. und 8. So erhielt man von 1,040 Masse, die durch blofse Sedimentation gewonnen worden war, 0,149 Chlorkalium, 0,677 Chlorsilber und 0,175 Eisensesquioxyd; 0,463 mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,232 Kohlensäure. Daraus berechnet sich:

Ka	7,52	5	196,0	7,46
Ag	49,38	12	1297,2	49,40
Fe	11,77	11	308,0	11,73
Cy	29,61	30	780,0	29,70
	98,28		2581,2	98,29
HO	1,72	5	45,0	1,71
	100,00		2626,2	100,00.

23. Diesen Versuchen nach hat man folgende einfache Cyanide anzunehmen: 5 KaCy, 12 AgCy, 7 FeCy, 2 Fe_2Cy_3; wie diese aber weiter zusammenzufügen seyen, läfst sich nicht sagen, doch erkennt man augenblicklich auf das Bestimmteste, dafs an eine Verbindung, die etwa das Blutlaugensalz als Prototyp hätte, nicht im Entferntesten sich denken lasse.

24. Die vom Niederschlag in 22. abfiltrirte Flüssigkeit war trüb und wurde nun längere Zeit sich selbst überlassen. Sie roch ziemlich stark nach Cyanwasserstoff, und hatte nach 2 bis 3 Wochen einen hellblauen Bodensatz gebildet, welcher so fest zusammengebacken war, dafs die immer noch trübe Flüssigkeit rein abgegossen werden konnte. Der Bodensatz

ward unter 80° C. getrocknet; nun sah er bläulichgrün aus. Mit Wasser wieder übergossen und damit tüchtig durchgeschüttelt, blieb er tagelang suspendirt, und die Flüssigkeit war auch nach möglich bester Sedimentation immer noch opalisirend; sie färbte sich durch Eisensesquichlorid blau, etwas blässer mit Eisenmonochlorid, ein Niederschlag entstand aber in ein paar Stunden nicht; Kupferoxydsulphat gab eine blasse röthliche Färbung; Chlorwasserstoff trübte sehr schwach, oder es schied sich der das Opalisiren verursachende Stoff besser von der Flüssigkeit. Der ganze mit Wasser nicht ausgezogene Bodensatz gab beim Glühen an der Luft einen rothen Rückstand, dessen wässeriger Auszug mit Chlorwasserstoff versetzt beim Abdampfen 0,467 Chlorkalium von 1,227 Masse hinterliefs. Das rückständige Eisensesquioxyd betrug 0,580; es ward in Chlorwasserstoff aufgelöst, die Flüssigkeit filtrirt, und wieder mit Ammoniak gefällt; es ergab sich genau das nämliche Gewicht (ohne Abzug der Filterasche). Bei dem nämlichen Trockenheitszustande wurden 0,739 abgewogen und mit chromsaurem Bleioxyd, unter Vorschlag von metallischem Kupfer verbrannt; es ward 0,032 Wasser und 0,474 Kohlensäure erhalten. Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung:

Ka	20,24	4	156,8	20,68
Fe	33,09	9	252,0	33,23
Cy	37,90	11	286,0	37,72
HO	4,33	$3\frac{1}{2}$	31,5	4,15
	95,56		726,3	95,78
O	4,44	4	32	4,22
	100,00		758,3	100,00.

25. Als nächste Elemente kann man hiernach ansehen: 4 KaCy, 5 FeCy, $\frac{2}{3}$ Fe_2Cy_3, $\frac{4}{3}$ Fe_2O_3; aber auch wie diese Elemente weiter zu paaren seyen, läfst sich mit Bestimmtheit nicht erkennen. Blutlaugensalz, 2 (2 KaCy + FeCy) und ein Cyanblau, $\frac{2}{3}$ (3 FeCy + Fe_2Cy_3), angenommen, bleibt ein

Rest = $FeCy + \frac{1}{3} Fe_2O_3$; dafs man hier eine chemische Verbindung vor sich habe, ist nicht zu vermuthen. Vielleicht bemerkenswerth könnte in dieser Vorstellung erscheinen, dafs das Blutlaugensalz und das Cyanblau in einem sehr einfachen Verhältnifs zu einander ständen, wenn die Paarung wirklich richtig ist : $3 (2 KaCy + FeCy) + (3 FeCy + Fe_2Cy_3)$. Auffällig ist an diesem Körper, er mag zusammengesetzt seyn wie er will, das feste Gebundenseyn des Cyankaliums oder des Blutlaugensalzes, ferner die völlige Abwesenheit von Silber, obgleich die Flüssigkeit etwas davon enthielt, und der Niederschlag doch nicht ausgesüfst werden konnte.

26. Nach der Analyse in 22. ergiebt sich ein Zurückweichen des Silbers in dem Producte des Versuchs gegen dasjenige, was mit überschüssiger Silberauflösung erhalten worden war (7., 8. und 10.); die anzunehmenden Cyanide sind nämlich :

in 7. und 8. : $26\frac{2}{3}$ AgCy, 7 FeCy, $\frac{7}{26} Fe_2Cy_3$, $1\frac{1}{13} (Fe_3O_4)$
10. $22\frac{3}{4}$ AgCy, 7 FeCy, $1\frac{3}{4} Fe_2Cy_3$
22. 12 AgCy, 7 FeCy, 2 Fe_2Cy_3, 5 KaCy.

Wenn nun auch ein Theil des Eisens in letztem Präcipitate zunächst mit Kalium in einer Verbindung sich befinden wird, so bleibt demungeachtet unbezweifelt ein viel gröfserer Theil aufserhalb der Verbindung mit Cyankalium. Auch wäre die Veränderung des Blutlaugensalzes durch die aufserordentlich kleine Menge von freier Säure, die hier ins Spiel kam, unerklärlich, wenn nicht ein anderes Moment aufträte, um endlich einen silberfreien Körper, dergleichen in 24. gefunden worden ist, hervorzubringen. Es ist in der Flüssigkeit Silber enthalten, offenbar als Cyanid. Dieser Umstand führte auf die Frage, wie sich Cyansilber gegen Blutlaugensalz verhalten möchte.

27. Kocht man die Auflösung von Einfach-Cyan-Eisen-Kalium mit überschüssigem Cyansilber, so zeigt sich bald ein lichtbräunliches Pulver zwischen den dicken käseartigen Flocken

des unveränderten Cyansilbers, welches abgeschlämmt und auf ein Filter gesammelt ward. So lange kaltes Wasser zum Aussüfsen gebraucht worden war, konnte man keine Veränderung bemerken; als man aber heifses Wasser darauf gofs, ward es grün, etwa wie Pelouze's Cyangrün. Gleich beim ersten Aufkochen der Auflösung des Cyan-Eisen-Kaliums mit dem Cyansilber war die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden, und mit ihr auch die Reaction auf Eisenauflösungen; dahingegen enthielt die Flüssigkeit viel Silber. Das unverbrauchte Cyansilber löste sich keineswegs klar in Aetzammoniak auf: aus der lauwarmen Auflösung erschienen die in 14. erwähnten Krystalle; das Ungelöste sieht lichtbraun aus, und löst sich in Chlorwasserstoff mit einer geringen Trübung auf. Die hier entstehenden Producte müssen noch weiter und genauer untersucht werden, als es bis jetzt möglich war. Doch scheint sich schon so viel zu ergeben, dafs der Erfolg dieses Versuches, welcher eine Reihe anderer hervorgerufen hat (worüber sehr bald ein Bericht erfolgen wird), mit der Gay-Lussac'schen Vorstellung von der Zusammensetzung des Blutlaugensalzes, oder allgemeiner gesagt, der Cyan-Eisen-Verbindungen, sich nicht vereinigen läfst.

28. Nach einer einzigen, mehr vorläufigen Analyse eines grünen Körpers, der bei sehr grofsem Ueberschusse von Cyan-Eisen-Kalium durch Cyansilber erhalten worden war, ergaben sich für Kalium, Eisen und Silber folgende Procente: 17,56, 30,19, 7,92. Da das Cyan nicht bestimmt ward, so läfst sich auch weiter keine bestimmte Formel aufstellen. Nimmt man jedoch alle obigen Elemente als Monocyanide an, so betrüge das Cyan: $11,65 + 28,03 + 1,91 = 41,59$ und es bliebe für Wasser oder Sauerstoff 2,74. Das Verhältnifs der drei verbrennlichen Elemente ist sehr genau $= 1$ Ag : 6 Ka : 15 Fe. Man sieht also ohne Mühe, dafs das Cyan-Eisen aus dem Blutlaugensalz durch das Cyansilber

abgeschieden worden ist, und wenn das Eisenmonocyanid bei dieser Ausscheidung zum Theil in Sesquicyanid sich umgewandelt hätte, so wäre diefs gewifs nicht auffällig. Ebenso ist wohl klar, dafs, wenn wirklich Sesquicyanid vom Eisen zugegen wäre, dieses nicht anders entstanden seyn könnte, als durch Oxydation einer Portion des Eisens.

29. Ob sich das Cyan-Eisen rein vom Cyan-Kalium durch Cyansilber trennen lasse, ist noch nicht ausgemacht. Die Darstellung des Materials zur Analyse in 28., was nur wenige Gramme betrug, dauerte etwa 6 Wochen, indem das Cyan-Eisen zur hinreichenden Sedimentation 4 bis 5 Tage brauchte, und doch war dieses Material noch nicht hinreichend durch Wasser erschöpft; denn das damit abgekochte Wasser trübte sich noch beträchtlich mit Chlorwasserstoff, und Eisensesquichlorid zeigte die Gegenwart von Blutlaugensalz an. Ein zweiter Versuch hat bereits über drei volle Monate gedauert. Filtration ist unmöglich, der Bodensatz geht entweder durch die Filter oder verstopft dieselben in Kurzem vollständig.

30. Uebrigens scheint es gleich, ob Luft zutritt oder nicht; der Bodensatz oder Rückstand sah völlig gleich, er mochte in einem, blofs mit einer Glasplatte oder mit Papier bedeckten Becherglase erzeugt und ausgewaschen seyn, oder in einer Flasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, die immer mit kochendem Wasser wieder vollständig gefüllt wurde, nachdem die geklärte Flüssigkeit vom Bodensatz durch einen Heber abgezogen war; die kurze Zeit bei eben erwähntem Wechsel der Flüssigkeit über dem Bodensatze, während welcher die Luft einwirken konnte, war zur Hervorbringung der gleichen Färbung von um so geringerem Belang, da man Sorge trug, das neue Wasser, was man lange Zeit vorher im Kochen erhalten hatte, so in die Flasche zu bringen, dafs der Bodensatz dabei nicht aufgewühlt ward; erst nach Verschlufs der Flasche ward stark umgeschüttelt.

31. Uebersieht man nach den aufgeführten Versuchen die Reactionen zwischen salpetersaurem Silber und Mono-Cyan-Eisen-Kalium, so lassen sich dieselben in Folgendem vielleicht zusammenfassen. Könnten sich zwei Aequivalente von Silbernitrat mit 1 Aequivalent Blutlaugensalz augenblicklich in allen Punkten treffen, so würde der Erfolg ohne allen Zweifel 2 Aeq. salpetersaures Kali und Cyan-Eisen-Silber (2 AgCy + FeCy) seyn. Allein dieser Erfolg kann fast blofs in der Idee Statt finden, da die Anziehung zwischen dem Silbercyanid und dem Eisenmonocyanid zu schwach ist, als dafs beide Theile gegen eine Menge von Anziehungen geschützt wären. Da nun das Silbercyanid bei Weitem die meisten und stärksten Anziehungen äufsert im Vergleich mit dem Eisencyanid, so wird von dieser Seite auch am leichtesten das Gleichgewicht gestört. Hat man also etwas überschüssiges salpetersaures Silber zugesetzt, so kann dadurch theils Silbercyanid in Auflösung übergehen, theils aber auch das Eisencyanid verändert werden, beides um so leichter, je höher die Temperatur, oder bei gewöhnlicher Temperatur, je länger die gegenseitige Berührung, oder je gröfser die Masse des salpetersauren Silbers. Ist aber das Cyan-Eisen-Kalium im Ueberschufs, so geht Cyansilber, vom Cyan-Kalium angezogen, in Auflösung und es vermehrt sich im Rückstande die Masse des Cyan-Eisens auf doppelte Weise : es bleibt vom Cyan-Eisen-Silber Cyan-Eisen liegen und es wird aus dem Cyan-Eisen-Kalium eine Portion davon niedergeschlagen. Die schwächste Anziehung, die des salpetersauren Kalis zum Silbercyanid, wodurch letzteres auch der Verbindung mit dem Cyan-Eisen entzogen wird, macht sich wenig bemerkbar, und bleibt daher auch hier aufser Berücksichtigung. Bedenkt man nun, wie bei der Vermischung der beiden ursprünglichen Auflösungen gar leicht hier das eine Salz, dort das andere das Uebergewicht haben kann, so ergiebt sich leicht, dafs

der Niederschlag, auch wenn man bestimmte Aequivalente auflöst, kaum die erwartete Zusammensetzung haben werde, ganz besonders wenn man bei höheren Temperaturen den Versuch ausführt, und die Auflösungen langsam einander zufügt. Kaum bedarf es eines Wortes, um anzudeuten, dafs bei freier Säure noch eine Nebenreaction auftritt, die hauptsächlich in höherer Oxydation des Eisens und Bildung von Cyan-Wasserstoff besteht.

32. Silberoxyd, noch feucht mit Mono-Cyan-Eisen-Kalium übergossen, bildet rasch einen weifsen Körper von fast krystallinischem Ansehen, und neben demselben einen braunen, mehr flockigen Körper; schon in der Kälte ist bald Silber in die Flüssigkeit übergegangen, und Kali gebildet, wie man aus der stark alkalischen Reaction der Flüssigkeit ersieht. Letztere enthält anfangs noch Cyan-Eisen-Kalium. Mit Chlorwasserstoff entsteht dann ein starker weifser Niederschlag, ebenso mit Eisenmonochlorid, der sich an der Luft rasch bläut; mit Salpetersäure bildet sich ein im ersten Augenblicke schneeweifser Niederschlag, der sich bald bläulich, dann grünlich färbt, und in einigen Minuten gelb erscheint, nach einiger Zeit bräunlich, wobei sich sehr viel Cyanwasserstoff entwickelt. Hier mufs also ein Gemenge oder eine Doppelverbindung von Cyan-Eisen-Kalium und Cyan-Silber-Kalium gegeben seyn, welche durch Salpetersäure so zersetzt wird, dafs mit Zerstörung des Cyan-Kaliums die beiden andern Cyanide niederfallen, worauf dann die Veränderung des Cyan-Eisens ihren gewöhnlichen Weg geht, man könnte denken auf Kosten der Salpetersäure, doch wurden keineswegs Zersetzungsproducte der letztern wahrgenommen.

33. Bei hinreichendem Ueberschusse von Silberoxyd bildet sich der in 32. erwähnte weifse Körper anfangs in gröfserer Menge, beim Kochen verschwindet er rasch, unter besonders heftigem Stofsen, und endlich tritt mit dem Auf-

hören dieses Stofsens und dem ganz ruhigen Kochen der Punkt ein, wo die Flüssigkeit die Reactionen des Cyan-Eisen-Kaliums völlig verloren hat. Salpetersäure giebt erst einen weifsen dicken Niederschlag von Cyansilber unter Entwicklung von Cyanwasserstoff; bei mehr Salpetersäure verschwindet der Niederschlag gröfstentheils und es bleiben fleischfarbene Flocken; eine bläuliche oder grünliche Färbung ist zu keiner Zeit zu beobachten.

34. Der weifse anscheinend krystallinische Körper, der in 32. und 33. erwähnt ward, besteht nach der Betrachtung unter der Loupe aus kleinen Krumen oder Ballen und ist ohne Zweifel entweder reines Cyansilber, oder vielleicht zu einer gewissen Zeit Cyan-Eisen-Silber. Bei unzureichendem Silberoxyd sieht der Rückstand braun aus, bei überschüssigem Silberoxyd ist er kohlschwarz, und enthält nach Auszug mit Aetzammoniak, welches Cyansilber — kein Eisen — aufnimmt, kein Cyan mehr. Chlorwasserstoff löst diesen so behandelten Rückstand mit Zurücklassung von etwas Chlorsilber auf, und die entstandene etwas verdünnte Flüssigkeit färbt sich mit gelbem und rothem Blutlaugensalze blau.

35. Chlorsilber zersetzt ebenfalls das Cyan-Eisen-Kadmium rasch, die Flüssigkeit verliert bei hinreichender Menge von Chlorsilber die Eigenschaft, Eisenauflösungen blau zu färben oder zu fällen, und giebt mit Salpetersäure versetzt einen flockigen Niederschlag, der im Ganzen weifs, doch eine ganz hellbläuliche Färbung zeigt. — Das Ungelöste hat anfangs eine hellbräunliche Farbe, nimmt aber, wenn die Flüssigkeit davon abgegossen und eine gleiche Menge von reinem Wasser damit gekocht wird, erst eine blaugrüne Farbe, beim sechsten oder achten Wechsel der Flüssigkeit eine olivengrüne und endlich eine gelblichbraune Farbe an; und während dieser Kochungen hat sich rothes Eisenoxyd sowohl am Boden als an den Seitenwandungen der Flasche in äufserst

dünnem Anfluge angelegt. Als endlich die Abkochungen des braunen Bodensatzes nur noch einen ganz schwachen Silbergehalt zeigten, zog Aetzammoniak aus dem Bodensatze Silber aus: Salpetersäure erzeugt eine schwache Trübung, und Chlorwasserstoff darauf eine viel stärkere Ausscheidung von weifser Farbe, also mufs wenig Chlorsilber, viel mehr Silberoxyd oder Cyanid zugegen seyn. Aetzkali mit diesem Rückstande gekocht lieferte eine Flüssigkeit, welche mit Chlorwasserstoff und Eisensesquichlorid eine grüne Färbung annimmt; nach einiger Zeit hat sich in der salzsauren Flüssigkeit ein geringer Niederschlag von blafs grünblauer Farbe gebildet, offenbar der Hauptsache nach Chlorsilber, was als Cyansilber in der Flüssigkeit vorhanden gewesen war, gefärbt durch etwas Cyanblau. Die mit Aetzammoniak und mit Aetzkali ausgezogenen Portionen lösten sich in Chlorwasserstoff bei schwacher Erwärmung bis auf etwas Chlorsilber auf; die erhaltene Flüssigkeit reagirt, wie die in 34. erhaltene analoge, auf beide Blutlaugensalze.

36. Bromsilber verhält sich in allen Stücken genau so wie Chlorsilber gegen gelbes Blutlaugensalz.

37. Jodsilber wirkt träger auf das nämliche Cyan-Eisen-Kalium; doch geht auch hier sehr bald Silber in Auflösung über, und der unlösliche Rückstand sieht bald bräunlich aus. Es dauert sehr lange, ehe die gewöhnlichen Reactionen des Blutlaugensalzes verschwinden. In der Flüssigkeit läfst sich ohne Mühe Jod nachweisen.

38. Auch Schwefelsilber verhält sich in ähnlicher Weise. Nach ganz kurzem Kochen findet sich Silber in der Flüssigkeit; aber auch bei einem ziemlichen Uebermafse von Schwefelsilber hörte die gewöhnliche Reaction der Flüssigkeit auf Eisensesquichlorid nicht auf. Schwefelkalium oder Schwefelcyankalium konnte in der Flüssigkeit, die nicht im Geringsten alkalisch reagirte, nicht entdeckt werden, also mufs das

Schwefelsilber mit dem Cyan-Eisen in Wechselwirkung getreten seyn. Die concentrirte Flüssigkeit mit 80procentigem Weingeist gefällt und filtrirt veränderte sich mit einer geistigen Auflösung von Eisensesquichlorid nicht im Geringsten. Das unverbrauchte Schwefelsilber war deutlich noch mit einem leichteren, etwas heller gefärbten Körper gemengt; dieser ward auf ein Filter geschlämmt, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die abfliefsende Flüssigkeit nicht mehr auf Eisensesquichlorid reagirte, und nun mit Chlorwasserstoff behandelt : es entwickelte sich Schwefelwasserstoff und die abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit gab mit Aetzammoniak einen schwarzen Niederschlag, nachdem sie aber mit Salpetersäure gekocht war einen beträchtlichen rothbraunen Niederschlag.

39. Es sey erlaubt, hier eines Versuchs zu erwähnen, der eigentlich nicht hierher gehört, und welcher auch schon von Fresenius und Haidlen angestellt worden ist, der aber durch die eben vorgeführten Erfahrungen hervorgerufen ward. Es ist blofs angegeben worden, das Schwefelsilber löse sich nicht in einer Auflösung von Cyankalium auf. Diefs ist in so fern zu bestätigen, als auch frisch gefälltes Schwefelsilber selbst bei langem Kochen nicht in Cyan-Kalium, wie es nach Liebig's Methode erhalten wird, verschwindet. Allein es geht demungeachtet Silber in Auflösung : die Flüssigkeit erhält sehr bald die Eigenschaft, mit Schwefelwasserstoff geschwärzt zu werden. Versetzt man die abgekochte Flüssigkeit mit starkem Weingeist, und läfst sie ruhig stehen, bis sie völlig klar geworden ist, so färbt sie sich mit Eisensesquichlorid hell blutroth. Mit Chlorwasserstoff erscheinen schmutzigweifse Flocken, die sich beim Stehen fast braun färben.

40. In ganz gleicher Art und Weise, wie Schwefelsilber gegen Cyan-Eisen-Kalium, sieht man auch Selensilber und Tellursilber sich verhalten. Wahrscheinlich bilden sich

auch hier die resp. Eisen-Verbindungen (Selen- oder Tellur-Eisen).

---

41. Sesqui-Cyan-Eisen-Kalium (rothes Blutlaugensalz) erzeugt mit überschüssigem salpetersaurem Silber einen lebhaft gelbbraunen Niederschlag. Mit lauwarmem Wasser mehrmals übergossen, blieb er unverändert; als nach 5 Stunden Unterbrechung die Flüssigkeit wieder abgegossen und jetzt mit kaltem Wasser ersetzt ward, färbte sich der Niederschlag hell kermesartig, oder so, dafs er für Eisensesquioxyd gelten konnte, was durch kohlensaures Natron gefällt worden ist. Eine andere Portion des Niederschlags, auf welche immer die Flüssigkeit vom ersten Niederschlag (also bedeutend kühler) zum Aussüfsen aufgegossen worden war, erschien jetzt noch unverändert, so wie ein etwas dunkler Goldschwefel. Auch dieser zweite Niederschlag veränderte sich, wie der erste, plötzlich, als er völlig ausgesüfst war.

42. Beim Trocknen war etwas Entwicklung von Cyanwasserstoff zu beobachten; der Körper sah jetzt pistaziengrün; die Farbe war gleich bei zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Portionen, was bei den analogen, mit gelbem Blutlaugensalz erhaltenen Niederschlägen keineswegs der Fall war.

43. Der Niederschlag, hinreichend lange in einer Temperatur von 80° C. getrocknet, lieferte von 1,125 Masse 0,159 Eisensesquioxyd und 0,898 Chlorsilber, nebst 0,009 Silber vom Filter. Hieraus ergiebt sich 60,89 pC. Silber und 9,89 pC. Eisen. Kalium war nicht in der geringsten Spur vorhanden. Wäre der Niederschlag nach Vorbild des rothen Blutlaugensalzes zusammengesetzt, so müfste derselbe 60,45 pC. Silber und 10,44 pC. Eisen nebst 29,11 Cyan enthalten. Man sieht daraus, dafs auch hier das Silber viel mehr beträgt, als die Theorie erheischt, denn auf 10,44 Eisen käme dem

Versuche nach 64,28 Silber oder auf 9,89 Eisen der Theorie nach nur 57,27 Silber.

44. Mit salpetersaurem Silber übergossen färbt sich der noch feuchte kermesfarbige Niederschlag wieder orange. Es scheint also hier eine Verbindung der beiden sich treffenden Körper zu bestehen. Auch auf den trockenen Niederschlag (42.) wirkt das salpetersaure Silber in Auflösung, derselbe färbt sich wie der noch feuchte. — Beim Kochen wird die Farbe des Rückstandes mehr rostfarbig, oberflächlich fast roth; die Flüssigkeit enthielt viel Eisensesquioxyd neben Cyansilber. Nachdem der Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser übergossen worden war, brachte man ziemlich viel Aetzammoniak dazu : es löste sich Cyansilber und es bildeten sich beim Abkühlen Krystalle wie in 14.; das Aetzammoniak liefs etwas Eisensesquioxyd ungelöst.

45. Mit Aetzkali übergossen wird der Niederschlag von 41. weifslich oder hellbräunlich, und in der Flüssigkeit findet sich neben Silbercyanid rothes Blutlaugensalz. Der getrocknete Niederschlag (42.) färbt sich mit Aetzkali in der Kälte lichtbraun, die Flüssigkeit über dem Bodensatze sieht hellviolett, wie eine dünne Auflösung von eisensaurem Kali : sie enthält wenig Silber, erzeugt mit Salpetersäure und mit Chlorwasserstoff eine geringe Trübung, die angesäuerte Flüssigkeit mit Eisensesquichlorid bräunliche Färbung, mit Eisenmonochlorid blaue Fällung. Beim Kochen mit Aetzkali wird das Ungelöste kohlschwarz und trennt sich die Flüssigkeit ziemlich gut vom feinpulverigen Bodensatze, während vorher die Flüssigkeit lange schlammig blieb. Die Flüssigkeit gab mit Salpetersäure einen schmutzigweifsen flockigen Niederschlag, der gesammelt licht chocoladefarben aussah; mit Chlorwasserstoff entstand ein licht bläulicher Niederschlag, mit beiden Eisenchloriden blaue Färbung. — Der mit Wasser bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschene schwarze Rückstand

wird mit Salpetersäure übergossen augenblicklich roth, unter Entwicklung von etwas salpetriger Säure; mit Chlorwasserstoff färbt sich der schwarze Körper augenblicklich weifs und die Flüssigkeit enthält Eisensesquioxyd: Aetzammoniak giebt einen rothbraunen Niederschlag, gelbes Blutlaugensalz eine blaue, rothes Blutlaugensalz eine braune Färbung. Die Zersetzungsproducte der Salpetersäure müssen also durch vorhandenes metallisches Silber oder Silbersemioxyd veranlafst worden seyn, oder durch das Cyan oder ein Veränderungsproduct desselben.

46. Der Niederschlag von 41. oder 42. löst sich in vielem Aetzammoniak *nicht* auf; die trübe Flüssigkeit setzt mit der Zeit einen gelben Körper ab, der in Farbe dem heifsgefällten Wismuthoxyd gleich kam. Der orangefarbene Niederschlag (41. und 44.) löst sich auch nicht auf, giebt im Gegensatz einen hellfarbigen Bodensatz.

47. Rothes Blutlaugensalz erzeugt mit einer ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silber gleich mit dem ersten Tropfen eine braune trübe Flüssigkeit. Als die mit einem grofsen Uebermafse von Blutlaugensalz versetzte Flüssigkeit einige Zeit gestanden hatte, war ein gelbbräunlicher Absatz entstanden, der auch bei der doppelten Menge von Aetzammoniak nicht verschwand. Die ammoniakalische Flüssigkeit trübt sich noch mehr auf Zusatz von Wasser, und läfst dann einen eisenoxydähnlichen rothen Körper fallen; mit Salpetersäure bildet sich ein grüner Niederschlag, der so aussieht, wie der in 48. zu beschreibende.

48. Salpetersaures Silber erzeugt mit sehr viel überschüssigem Sesqui-Cyan-Eisen-Kalium in der Kälte einen hellen, fast orangefarbenen Niederschlag. Beim Kochen wird derselbe gelblich-grün; die Flüssigkeit ist trüb und bleibt es mehrere Tage lang, färbt sich mit Schwefelwasserstoff braun, offenbar wegen der aufgeschlämmten Silberverbindung, riecht

stark nach Cyanwasserstoff und giebt mit Eisensesquichlorid keinen blauen Niederschlag, sondern nur eine braune Färbung, mit Eisenmonochlorid entsteht aber augenblicklich ein starker blauer Niederschlag. Nach vier Wochen enthält die Flüssigkeit kaum eine Spur von Silber mehr; der Niederschlag hat sich gut abgesetzt und läfst sich gut mit heifsem Wasser auswaschen; er setzt sich nach dem Schütteln mit dem neuen Wasser immer recht gut ab, und sieht nach dem Trocknen etwas dunkler grün als die in 27. bis 30. besprochenen Niederschläge. Derselbe hinterläfst beim Verbrennen ein Gemenge von Eisensesquioxyd und metallischem Silber, was, wenn der Niederschlag gehörig ausgesüfst war, nicht alkalisch reagirt, an Chlorwasserstoff leicht etwas Eisen abgiebt, und mit kaltem Aetzkali eine Flüssigkeit bildet, die zwar Silber enthält, aufserdem aber noch rothes Blutlaugensalz. Beim Kochen mit Aetzkali sieht der Rückstand nicht braun aus, wie bei der Einwirkung des Aetzkalis in der Kälte, sondern sehr bald schwarz, und verhält sich weiter wie in 45. angegeben ist.

49. Silbercyanid wirkt sehr rasch auf Sesqui-Cyan-Eisen-Kalium in Auflösung. Beim Kochen scheidet sich alsbald ein bräunlichrother Körper aus; die Reaction auf Eisenmonochlorid erhält sich sehr lange, doch hörte sie endlich auf, nachdem im Verlauf des Versuchs mehrmals auskrystallisirtes Cyan-Silber-Kalium entfernt, und die Mutterlauge immer wieder mit neuem Cyansilber gekocht worden war. Bei diesem Kochen entwickelte sich, wenigstens anfangs, Cyanwasserstoff.

50. Der braunrothe Körper, soviel als möglich von überschüssigem Cyansilber befreit, färbte sich mit concentrirter Salzsäure grün, die möglichst klar abgegossene Flüssigkeit gab mit Wasser eine weifse Fällung von Chlorsilber, mit Aetzammoniak einen dicken braunen Niederschlag. Der

rothe Körper mit Aetzkali digerirt erzeugte eine Flüssigkeit, welche mit Chlorwasserstoff einen weifsen Niederschlag und nach dessen Entfernung mit Eisensesquichlorid bräunliche Färbung, mit Eisenmonochlorid aber einen intensiv blauen Niederschlag lieferte. Mit Aetzkali gekocht färbte sich der rothe Körper schwarz, die Flüssigkeit reagirte wie die bei blofser Digestion erhaltene. Die Rückstände von der Behandlung mit Aetzkali bläuten sich etwas beim Uebergiefsen mit Salzsäure, offenbar weil das Auswaschen nicht vollständig genug hatte vorgenommen werden können; übrigens zeigte sich Eisensesquioxyd in der Flüssigkeit und Chlorsilber blieb ungelöst.

51. Als die Flüssigkeit von 49. immer geringere Spuren von Blutlaugensalz verrieth, und sie nun filtrirt ward, hatte der Rückstand auf dem Filter das Ansehen, als wäre ihm ein zerrührtes Filter beigemengt; nach vollständigem Aussüfsen sah man in dem getrockneten Filterinhalte mit der Loupe zwischen einem rothbraunen Pulver eine Menge weifser Nädelchen, welche nichts als Cyansilber seyn können, was aus der kochend heifsen Flüssigkeit beim Abkühlen abgesetzt worden ist.

52. Aus den in 41. bis 47. beigebrachten Notizen ergiebt sich ein bemerkenswerther Unterschied im Verhalten der Niederschläge, welche durch die beiden Blutlaugensalze in Silberauflösung erzeugt werden. Wenn in dem durch Mono-Cyan-Eisen-Kalium hervorgebrachten Niederschlag recht deutlich eine grofse Schwäche der Anziehung zwischen den beiden Cyaniden hervortritt, und defswegen die in 31. zusammengefafsten Veränderungen der in der Formel des Blutlaugensalzes vorgezeichneten Mischung sich einstellen, so beobachtet man in dem Niederschlage durch rothes Blutlaugensalz etwas anderes. Abgesehen davon, dafs das Sesqui-Cyan-Eisen-Silber mit salpetersaurem Silber, wie man freilich allein der Färbung nach zu schliefsen hat, eine Verbindung

eingeht, und dieses Verbindungsvermögen schon auf eine gewisse Beständigkeit hindeuten könnte, so ist ganz besonders das Verhalten dieses Körpers (41.) zu rothem Blutlaugensalz hervorzuheben, im Vergleich mit dem Verhalten des Mono-Cyan-Eisen-Silbers zu gelbem Blutlaugensalz. Bei der gegenseitigen Einwirkung der letztgenannten Körper scheidet sich Cyan-Eisen aus, weil Cyansilber und Cyan-Kalium stärkere Anziehung zu einander besitzen, als zum Eisenmonocyanid, womit sie beide vorher verbunden waren : das Sesquicyanid des Eisens hingegen zeigt die Stärke seiner Anziehung in der Festigkeit der Verbindung nicht blofs mit dem Cyankalium, sondern auch mit Cyansilber, welche beide Anziehungen stärker sind, als die des Cyansilbers zum Cyankalium, obgleich Cyansilber allein das Cyankalium dem Eisensesquicyanide ebensowohl zu entziehen vermag, wie dem Eisenmonocyanide, wie in 49. angegeben worden ist. Merkwürdig ist gewifs auch das doppelte Verhalten des Cyansilbers : gegen Cyankalium ist es dem des Eisensesquicyanids gleich, scheint dieses sogar in Stärke der Anziehung zu übertreffen, gegen Eisensesquicyanid ist es dem des Cyankaliums analog. Mit Eisenmonocyanid ist Cyansilber kaum verbindbar, und verdrängt dasselbe mit ziemlicher Leichtigkeit aus seinen Verbindungen.

53. Das in 52. zuletzt besprochene chemische Verhalten des Cyansilbers läfst voraussehen, dafs bei Digestion des Sesqui-Cyan-Eisen-Silbers mit gelbem Blutlaugensalz ein Cyanblau entstehen müsse. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Einer von den Niederschlägen von 42. ward mit heifsem Wasser zerrieben und während des Kochens tropfenweis eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz zugesetzt : die grüne Farbe der gegebenen Verbindung änderte sich bald in ein prächtiges Blau um und in der Flüssigkeit fand sich ziemlich viel Silber.

54. Silberoxyd wirkt sehr rasch auf Sesqui-Cyan-Eisen-Kalium. Eine erste Portion der Auflösung des Salzes entfärbt sich beim Kochen mit dem Silberoxyd schnell, reagirt stark alkalisch, wird aber nicht im Mindesten durch Eisenmonochlorid und durch Schwefelwasserstoff verändert; das Silberoxyd war fast schwarz geworden. Mit einer zweiten gleichgrofsen Portion des Cyansalzes gekocht, färbt sich der Bodensatz bräunlich, die Reactionen der Flüssigkeit waren aber die nämlichen geblieben. Mit einer dritten Portion des Cyansalzes gekocht wird der Bodensatz noch heller, die Flüssigkeit bräunte sich stark mit Schwefelwasserstoff, aber bläute sich nicht mit Eisenmonochlorid. Eine vierte Portion endlich wird auch nach längerem Kochen nicht mehr vollständig zersetzt, daher Eisenmonochlorid stark gebläut; der Rückstand war gegen vorher merklich nicht verändert, er sieht dunkel rostfarbig aus, hält sich aber Tage lang in der Flüssigkeit suspendirt, da er sich früher rasch absetzte.

55. Die Auflösung von rothem Blutlaugensalz kann mit Chlorsilber lange gekocht werden, ohne Veränderung; nach einiger Zeit wird Cyanwasserstoff entwickelt, die Reaction auf Eisenmonochlorid wird immer schwächer und hört endlich ganz auf. Die Flüssigkeit enthält jetzt viel Silber. Im gelbbraunen Rückstande zeigen sich spiefsige Krystalle; mit Salzsäure liefert derselbe eine Flüssigkeit, welche mit Wasser sich trübt und Reaction auf Silber und Eisenoxyd zeigt.

56. Die nämliche Auflösung von rothem Blutlaugensalz wird mit Schwefelsilber offenbar viel rascher und intensiver wie die des gelben Blutlaugensalzes zersetzt : die Reactionen auf Silber erscheinen viel früher und stärker. Man kann demnach annehmen, dafs Selen- und Tellur-Silber auch das Sesqui-Cyan-Eisen-Kalium zersetzen werden. Man könnte meinen, der Gang der Zersetzung werde der nämliche seyn, wie beim Mono-Cyan-Eisen-Kalium, nämlich dafs auch hier

das Cyaneisen und das Schwefelsilber ihre Bestandtheile übers Kreuz austauschen und das gebildete Cyansilber mit dem Cyankalium in Verbindung treten werde. Allein man sieht hier zunächst den bedeutenden Unterschied, dafs das Schwefelsilber so zu sagen aufserordentlich aufschwillt und sich grünlich färbt, oder wohl richtiger ausgedrückt, statt des compacten, leicht sich wieder sammelnden Schwefelsilbers findet man einen lockern schlammigen Bodensatz von dunkelgrünlichschwarzer Farbe gebildet, der leicht in der Flüssigkeit sich aufschwemmt und schwer sich wieder absetzt; er ist daher auch aufserordentlich schwer auszuwaschen; die Filter verstopft er nicht unbeträchtlich und die Flüssigkeit geht trüb hindurch. Nachdem der Bodensatz endlich so weit mit heifsem Wasser ausgesüfst war, dafs die abgehende Flüssigkeit keine Reaction auf Silbersolution und Eisenmonochlorid mehr zeigte, ward eine Portion davon mit Salzsäure übergossen : es entwickelte sich Schwefelwasserstoff (ein mit Bleiauflösung angefeuchtetes Papier färbte sich an der Mündung des Gefäfses schwarz) und der Körper hatte sehr lebhaft blaue Farbe angenommen; eine andere Portion gab mit Aetzkali eine Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff braunschwarz und mit Chlorwasserstoff und Eisenmonochlorid blau sich färbte : es mufs also neben Schwefeleisen Sesqui-Cyan-Eisen-Silber ($3\ AgCy + Fe_2Cy_3$) gebildet worden seyn.

Wie das Silber, so verhalten sich auch die übrigen Glieder der Silbergruppe in den analogen Verbindungen und unter analogen Verhältnissen. Vom Quecksilber ist schon Vieles bis jetzt bekannt. Ganz besonders ist das Verhalten des Semicyanids und der anderen Semicombusten des Kupfers hervorzuheben, welche sehr ähnliche Reactionen zeigen wie

die eben vom Silber angegebenen. Bedeutend schwächer wirkt das Zink, das Cadmium tritt noch mehr zurück, und das Blei zeigt auch in dieser Sphäre grofse Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen.

Ueber den Caprylalkohol;

von *Wladimir Moschnin* aus Moskau.

Nach einer Angabe von J. Bouis in den Compt. rend. XXXIII, 141 *) liefert das Ricinölamid, eben so wie Ricinölsäure oder Ricinusöl, bei seiner Behandlung mit Kalihydrat, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, neben Fettsäure ($C_{20}H_{18}O_8$) einen flüchtigen Körper, den Bouis als Caprylalkohol ($C_{16}H_{18}O_2$) beschreibt. In der Mittheilung, welche über die Bouis'schen Untersuchungen im Institut 1851, 257 **) erschienen ist, wird indessen der nämlichen Flüssigkeit die Formel $C_{14}H_{16}O_2$ beigelegt und sie als Oenanthylalkohol bezeichnet.

Durch Hrn. Prof. Will wurde ich veranlafst, unter seiner Leitung in dem chemischen Laboratorium zu Giefsen diese schönen Versuche über die merkwürdige Spaltung der Ricinölsäure, welche die Reihe der Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ mit einem neuen Gliede bereicherte, zu wiederholen, und die entstandenen Producte einer analytischen Prüfung zu unterwerfen.

Versetzt man gewöhnliches käufliches Ricinusöl, oder Ricinölsäure, wie sie durch Zersetzung der Ricinölseife mit

---

*) Diese Annalen LXXX, 303.

**) Daselbst, 306.

Salzsäure erhalten wird, mit dem halben Gewicht von festem Kali- oder Natronhydrat und erwärmt gelinde, am besten in einer kupfernen Retorte mit aufgesetztem Helm und angepafstem Kühlapparat, so tritt sehr bald eine heftige Einwirkung ein, die bei nicht gut regulirtem Feuer selbst stürmisch wird. Die Masse in der Retorte bläht sich ohne Schwärzung auf das vier- bis fünffache ihres Volums auf, wobei eine ölartige, gelblich gefärbte Flüssigkeit und Wasser übergeht, unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoffgas, wie ich mich durch directe Versuche mit dem aufgefangenen Gase überzeugt habe. Die Vorlage füllt sich dabei mit weifsen Nebeln eines schwierig condensirbaren Dampfes, der aber nicht dem Alkohol, sondern einer anderen, viel flüchtigeren Flüssigkeit angehört.

In der Regel ist die Zersetzung nach einer Viertelstunde vollendet. Steigert man sodann die Temperatur, so destilliren Zersetzungsproducte des seifenartigen Retorteninhalts über, die wahrscheinlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen, grün gefärbt sind und dem Steinöl sehr ähnlich riechen.

Ueberläfst man das in der gut abgekühlten Vorlage enthaltene, gelbliche, trübe Destillat der Ruhe, so trennt es sich in zwei Schichten : eine untere wässerige, und eine obere ölartige. Die letztere wird mit der Pipette abgenommen und für sich der Rectification unterworfen. Schon bei 80° tritt Sieden ein, indem ein starkriechendes Liquidum, in jedoch sehr unbedeutender Menge, übergeht; bei 100° kommt Wasser; sodann steigt der Siedepunkt rasch auf 178°, indem eine ölartige, wasserhelle Flüssigkeit überdestillirt, die leichter ist als Wasser, schwach aromatisch riecht und alle Eigenschaften besitzt, welche Bouis als dem Caprylalkohol angehörig beschreibt. In der Retorte bleibt ein dunkelgelber, fettartiger Rückstand von sauerer Reaction.

Die durch mehrmalige Rectification rein erhaltene, ölartige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei eingelegtem Platindraht von mir constant bei 178° gefunden wurde (Bouis giebt 180° bei 760 MM. Barom. als Siedepunkt an), gab bei der Verbrennung mittelst Kupferoxyd und Durchleiten von Sauerstoffgas die nachstehenden Resultate :

Nr. 1. 0,4090 Grm. Substanz ergaben 1,1014 Grm. CO_2 = 300,4 Mgrm. Kohle, 0,5051 Grm. HO = 56,14 Mgrm. Wasserstoff.

Nr. 2. 0,3856 Grm. Substanz ergaben 1,0442 Grm. CO_2 = 284,7 Mgrm. Kohle, 0,4775 Grm. HO = 53,05 Mgrm. Wasserstoff.

Nr. 3. 0,4250 Grm. Substanz ergaben 1,1471 Grm. CO_2 = 312,8 Mgrm. Kohle, 0,5324 Grm. HO = 59,16 Mgrm. Wasserstoff.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
C	73,45	73,85	73,61
H	13,73	13,76	13,92
O	12,82	12,39	12,47.

Die theoretische Zusammensetzung erfordert für den

Oenanthylalkohol			Caprylalkohol			Mittel aus d. Analysen in 100 Theilen
C_{14}	84	72,41	C_{16}	96	73,84	73,64
H_{16}	16	13,79	H_{18}	18	13,84	13,80
O_2	16	13,80	O_2	16	12,32	12,55
	116	100,00		130	100,00	99,99.

Es entsprechen also, wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, die durch die Analyse gefundenen Zahlen der Zusammensetzung des Caprylalkohols und nicht der des Oenanthylalkohols; es ist demnach die erstere Mittheilung von Bouis in den Compt. rend. als die richtige zu betrachten.

Es müssen nur die Analysen gleich nach der Destillation des Alkohols ausgeführt werden, denn die ursprünglich farb-

lose, wasserhelle Flüssigkeit nimmt beim Stehen in lufthaltigen Gefäfsen bald eine gelbliche Farbe an, und hinterläfst, so der Destillation wieder unterworfen, in der Retorte einen gelben, nicht flüchtigen Rückstand, der bei der Verbrennung leicht einen Verlust an Kohlenstoff verursachen kann.

Zur Feststellung des Aequivalents des fraglichen Alkohols habe ich noch das Barytsalz der gepaarten Schwefelsäure, deren Existenz Herr Bouis schon beobachtet hat, untersucht.

Die Darstellung dieser Säure gelingt am besten, wenn man zwei Theile Alkohol mit Einem Theil englischer Schwefelsäure mischt. (Die Nordhäuser Schwefelsäure, die Bouis zu benutzen anrathet, liefert zwar dieselben Producte, aber in kleineren Quantitäten und unter Entwickelung von schwefliger Säure.) Die Mischung erhitzt sich lebhaft und nimmt eine rubinrothe Färbung an, die wahrscheinlich von einer ähnlichen Verbindung herrührt, als die ist, welche Gaulthier de Claubry *) und Rieckher **) beim Vermischen von Fuselöl mit Schwefelsäure beobachtet haben, und als Amiloxyd bezeichnen, das sich in Schwefelsäure mit rother Farbe löst.

Die Mischung mufs langsam und unter Abkühlung geschehen, um die Entwickelung von schwefliger Säure zu vermeiden. Die Masse wurde nach dem Mischen in gelinder Wärme stehen gelassen, wo sich nach 6 bis 7 Tagen die Flüssigkeit in zwei Schichten trennte, von denen die untere die überschüssige Schwefelsäure enthielt, die obere braungefärbte aber aus der gepaarten Säure bestand.

Aus dieser rohen Säure können durch directe Neutralisation mit kohlensauren Salzen die Salze aller der Basen dargestellt werden, deren kohlensaure und schwefelsaure

*) Diese Annalen XLIV, 128.

**) Ebendaselbst LXIV, 336.

Salze in Wasser nicht löslich sind, also die Salze von Kalk, Baryt und Bleioxyd. Durch Filtration können die löslichen Salze der gepaarten Säure von den unlöslichen kohlensauren und schwefelsauren getrennt und durch vorsichtiges Verdampfen krystallisirt erhalten werden.

Ich habe nur das Barytsalz näher untersucht. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade langsam eingeengt. Das aufgelöste Salz zersetzt sich leicht beim Kochen, und ist in Wasser auch bei der gewöhnlichen Temperatur ausnehmend löslich, in heifsem Wasser jedoch mehr, wie in kaltem. Ich habe die schönsten Krystalle erhalten durch die Abkühlung der heifsen, concentrirten Lösung, während eines Wintertages bei 4 bis 5°. Man erhält sie auch durch längeres Stehen über Schwefelsäure, nicht aber im Vacuum, wobei sich nur warzenförmige Massen bilden.

Die Krystalle sind biegsam, von stark bitterem Geschmacke, nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier perlmutterglänzend, und enthalten in diesem Zustande, wie man aus dem Folgenden ersehen wird, noch 2 Aequivalente Wasser. Ueber Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet werden sie blendend weifs; durch längeres Stehen zersetzen sie sich, werden dabei roth und entwickeln einen starken, zum Husten reizenden Geruch. Bei 100° zersetzen sie sich unter Schwärzung, das getrocknete Salz ohne vorher zu schmelzen. Angezündet verbrennen sie mit heller blauer Flamme.

1) 0,7937 Grm. trockenes Salz, im Platintiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure verbrannt, hinterliefsen einen Rückstand an schwefelsaurem Baryt von 0,3342 Grm.

2) 1,1094 Grm. in Wasser gelöst und der Baryt mit Schwefelsäure niedergeschlagen, ergaben an SO_3, BaO 0,4663 Grm.

In 100 Theilen :

	I.	II.
SO_3BaO	42,10 pC.	42,03 pC.

Die Rechnung erfordert für den

Oenanthyloxyd-schwefels. Baryt		In 100 Thl. pC.	f. d. Capryloxyd-schwefels. Baryt		In 100 Thl. pC.	Mittel aus d. Versuchen
SO_3BaO	116,5	44,20	SO_3BaO	116,5	41,98	42,06
SO_3	40,0		SO_3	40,0		
C_{14}	84,0		C_{16}	96,0		
H_{15}	15,0		H_{17}	17,0		
O	8,0		O	8,0		
	265,5			277,5.		

Nach dieser Zusammensetzung ist das analysirte Salz Capryloxyd- schwefelsaurer Baryt, dessen vollständige Formel aber mit 2 Aeq. Wasser zu schreiben ist, denn :

1,1760 Grm. lufttrockenes Salz gaben den Verlust im luftleeren Raume von 0,0784 Grm.; also für das Aequivalent 277,5

gefunden	berechnet für 2 HO
18,50	18.

Die Formel ist somit $2\ SO_3 \left\{ \begin{matrix} BaO \\ C_{16}H_{17}O \end{matrix} \right. + 2\ HO$.

Ich habe auch aus der rohen Capryloxyd-Schwefelsäure Kalk- und Bleisalze dargestellt; das erstere theilt die Eigenschaften des Barytsalzes, krystallisirt in weifsen Tafeln, schmeckt bitter, und fühlt sich seifenartig an. Das Bleioxyd giebt aber mit der Säure zwei Verbindungen : die eine, über Schwefelsäure leicht krystallisirbare, erhält man durch Sättigung der rohen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd; sie enthält wahrscheinlich, den Salzen der Aethyloxyd- und Amyloxyd-Schwefelsäure analog, 1 Aeq. Bleioxyd. Die Lösung dieses Salzes reagirt auf das blaue Lackmuspapier sauer. Die zweite Verbindung erhält man durch Digeriren der Lösung des ersten Salzes mit Bleioxyd; es entsteht eine farblose, alkalische

Flüssigkeit. Durch Verdampfen erhält man eine durchsichtige Masse eines Salzes, das wahrscheinlich auf 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Bleioxyd enthält. Die Lösung zieht aus der Luft Kohlensäure an und überzieht sich dabei, unter Bildung von kohlensaurem Bleioxyd, mit einer Haut, nimmt saure Reaction an und geht allmälig in einfach-capryloxydschwefelsaures Bleioxyd über.

Die von diesen Salzen durch Schwefelwasserstoff getrennte Flüssigkeit reagirt auf das Lackmuspapier stark sauer und löst Eisen und Zink unter Entwickelung von Wasserstoff auf.

Ich habe auch versucht das Bromcapryl darzustellen, indem ich Brom in Caprylalkohol löste *), die rothgefärbte Lösung mit Phosphor bis zur Entfärbung behandelte und destillirte. Das ölartige, sauer reagirende Destillat besafs einen starken, narcotischen Geruch; dasselbe wurde mit Wasser zur Abscheidung der Bromverbindung behandelt, die dadurch niedergeschlagene Flüssigkeit mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit destillirtem Wasser gewaschen und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Sie besafs zwar in diesem Zustande alle Eigenschaften des homologen Bromamyls, war schwerer wie Wasser, und in diesem gar nicht löslich, benetzte nicht das Glas, und erzeugte, mit Kali erwärmt, Bromkalium und Caprylalkohol, liefs sich aber nicht unzersetzbar destilliren, sondern hinterliefs in der Retorte einen schwarzen Kohlenrückstand, und das übergegangene, gelbliche Destillat, welches die Augen aufserordentlich zum Thränen reizte, enthielt weniger Brom, als es die Formel des Bromcapryls verlangt. Es wurde mit Wasser behandelt zwar wieder farblos, aber specifisch leichter als die ursprüngliche Verbindung vor der Destillation.

*) 5 Theile Brom in 8 Theilen Alkohol.

Analyse der Asche von *Erica carnea L.* und *Calluna vulgaris Salisb.*, sowie der entsprechenden Bodenarten;

von *C. F. Röthe.*

Während die *Erica carnea* in den Auen der Lechthalebene wächst, findet sich eine andere Ericinee, *Calluna vulgaris*, nur in den Wäldern der Hügelreihen, welche die Thäler des Lech und der Wertach begleiten. Bei der unbedeutenden Höhendifferenz beider Standorte war anzunehmen, dafs die Ursache der Verschiedenheit im Vorkommen der genannten Pflanzen in der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Bodens liege.

Der Boden *A*, auf welchem die *Erica carnea* vorkommt, war feucht schwarz, getrocknet graulich. An Wasser gab er Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Chlor und etwas humusartige Substanz ab, in nicht zu bestimmenden Mengen, auch Spuren von Kali, Natron, Ammoniak und Salpetersäure; der wässerige Auszug reagirte neutral. Quantitativ bestimmt wurde der Wassergehalt, der Kohlensäuregehalt und der Humusgehalt der lufttrockenen Erde (letzterer durch Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Erde durch Glühen mit Kupferoxyd, und Berechnung unter der Annahme, dafs 100 Gewichtstheile Humus 58 Theile Kohlenstoff enthalten). Ferner wurden noch bestimmt die Mengen Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia, die bei Behandlung der geglühten Erde mit Salzsäure in der Hitze in Lösung gingen. Das in Salzsäure Unlösliche war eisenhaltiger Sand.

Der Boden *B*, in welchem die *Calluna vulgaris* wuchs, war gelblich. Er röthete schwach Lackmus; an Wasser gab er etwas Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Ammoniak, Schwefel-

säure, Chlor und organische Substanzen ab. Salzsäure entzog ihm Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure; das in Salzsäure Unlösliche bestand aus Thon, mit beigemengten Quarzkörnern und Glimmerblättchen.

Lufttrocken enthielt nach den quantitativen Bestimmungen

der Boden A		*der Boden B*	
Eisenoxyd	0,553	Eisenoxyd	2,853
Thonerde	0,113	Manganoxyd	0,023
Kohlens. Kalk	37,160	Thonerde	4,710
Kohlens. Magnesia	16,666	Kalk	0,140
Humusartige Theile	2,190	Magnesia	0,086
Wasser	7,650	Humus	3,070
		Wasser	13,200.

Die im Juni gesammelte *Erica carnea* verlor bei 100° 48,753 pC. Wasser; der bei 100° getrocknete Rückstand enthielt 2,660 pC. Asche.

Die Ende August gesammelte *Calluna vulgaris* verlor bei 100° 55,550 pC. Wasser; der bei 100° getrocknete Rückstand enthielt 6,351 pC. Asche.

Das Einäschern geschah durch Verbrennen in der Muffel und nachheriges gelindes Glühen in einer Platinschale.

Die Zusammensetzung der Asche war, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand (in der Asche von Erica carnea wurden 12,094 pC. Kohlensäure neben 5,600 pC. Kohle und Sand gefunden):

	A. Erica carnea	*B. Calluna vulgaris*
Kali	21,945	10,653
Natron	1,457	0,855
Kalk	32,069	12,019
Magnesia	14,277	6,701
Eisenoxyd	3,441	4,953
Manganoxydoxydul	Spur	4,079
Phosphorsäure	5,433	10,890
Schwefelsäure	5,442	1,730
Chlornatrium	3,569	—
Kieselerde	12,379	48,079
	100,012	99,959.

Man sieht hieraus, dafs die Calluna vulgaris zu den Kieselpflanzen gehört, indem ihre Asche 48 pC. Kieselsäure enthält während in der Asche der Erica carnea 46 pC. kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia enthalten waren, und diese Pflanze mithin zu den Kalkpflanzen gezählt werden kann. Erstere vegetirt in einem Thonboden, in welchem keine kohlensaure Verbindungen vorkommen und der durch Verwitterung des Granits entstanden ist, während letztere einen Kalkboden verlangt, in welchem an 54 pC. kohlensaurer Kalk und kohlensaure Bittererde gefunden wurden.

Ueber die Bildung krystallisirter Mineralien;

von *Aug. Drevermann* *).

(Briefliche Mittheilung.)

Ich habe eine Reihe von Versuchen über die Nachbildung der auf nassem Wege entstandenen krystallisirten Mineralien angestellt, welche interessante Resultate versprechen. Ich ging dabei von der Ansicht aus, dafs die in Drusenräumen vorkommenden Krystalle weder durch allmälige Verdunstung, noch durch Erkalten gesättigter Auflösungen entstanden seyn können. Nach mehreren Versuchen ist es mir, wie ich glaube, gelungen, die Art und Weise der Bildung solcher Mineralien aufzufinden. Vermittelst der von mir angewandten Methode kann man die schwer- und die leichtlöslichsten Körper auf

---

*) Der Herr Verfasser wird die sehr interessanten Ergebnisse seiner weiteren Versuche in einer ausführlicheren Abhandlung näher beschreiben. D. R.

leichte und einfache Weise krystallisiren, und dieselbe läfst zugleich eine unendliche Mannichfaltigkeit in der Aenderung der bei der Krystallisation thätigen Kräfte zu. Das Princip der Methode besteht darin, dafs man allmälig die Verwandtschaft des Lösungsmittels zum aufgelösten Körper ändert, der Art, dafs letzterer nach und nach ausgeschieden wird. Diese Aenderung in der chemischen Anziehung bewirke ich durch Diffusion zweier Flüssigkeiten zu einander, die man so wählen mufs, dafs bei ihrer Mischung ein fester Körper abgeschieden wird.

Die Anordnung der Apparate ist ganz dieselbe, wie bei Graham's Versuchen. Ich brachte je ein pulverförmiges Salz, z. B. neutrales chromsaures Kali und salpetersaures Bleioxyd, auf den Boden zweier ziemlich langer Gascylinder, füllte dieselben sorgfältig mit Wasser und stellte sie neben einander in ein gröfseres Becherglas, welches ich ebenfalls so weit mit Wasser füllte, dafs die beiden Cylinder überdeckt wurden. Durch die nach oben stattfindende Diffusion war nach einigen Monaten das salpetersaure Bleioxyd in das grofse Becherglas gelangt und es bildeten sich nun an dem Rande des mit chromsaurem Kali gefüllten Cylinders mehrere sehr schön gefärbte amorphe Verbindungen. Im Innern desselben setzten sich neben einander prachtvoll morgenrothe, diamantglänzende Nadeln von Rothbleierz (PbO, CrO_3) und kleine dunkelrothe rhombische Tafeln von Melanochroit ($3\ PbO, 2\ CrO_3$) an, die immer gröfser werden. Auf diese Weise gebildete Nadeln von Rothbleierz erreichen eine Gröfse von 3 bis 4 Millimeter, dann werden sie durch die fortwährenden Erschütterungen des Bodens, die in einer grofsen Stadt stets stattfinden, abgebrochen, und sie fallen auf den Boden des Cylinders, wo sie aufserhalb des Bereiches der Bedingungen ihrer Bildung sind; ohne diesen Umstand würden sie im Verlaufe von 3 bis 4 Monaten sicherlich schon die Gröfse eines

halben Zolles und darüber erreicht haben. In demselben Gefäfse bilden sich noch, offenbar von einer Verunreinigung des chromsauren Kalis mit kohlensaurem Kali herrührend, Krystalle von Weifsbleierz (PbO, CO_2). Auf ähnliche Weise erhielt ich noch Krystalle von Kalkspath, rhombische Tafeln von 2 CaO, HO, PO_5 + 4 HO, und andere fettglänzende Nadeln, die ich für 3 CaO, PO_5 halte. Da diese Methode ihrem Principe nach fast überall angewendet werden kann und da das amorphe kohlensaure Bleioxyd in 50000 Theilen Wasser und das Chromgelb noch unlöslicher ist (schwefelsaurer Baryt ist in 43000 Theilen Wasser löslich), so glaube ich schliefsen zu dürfen, dafs die Schwerlöslichkeit einer Verbindung kein Hindernifs für deren künstliche Darstellung in Krystallen ist. Ich machte während dieser Versuche die Bemerkung, dafs die Langsamkeit der Bildung dieser Krystalle (dieselben entstanden durchschnittlich erst nach mehreren Monaten) mehr darin beruht, dafs die Flüssigkeiten in dieser Zeit erst zusammentrafen; defshalb änderte ich den Versuch dahin ab, dafs ich ein mit einem trockenen Salz gefülltes Glasgefäfs in ein anderes mit Salzlösung brachte, dafs ersteres nur wenig überragt wurde. Es entstand ein bedeutender Niederschlag, der sich auf das ungelöste Salz lagerte. Ich hatte die Freude, nach mehreren Tagen auf diesen amorphen Niederschlägen schon kleine Kryställchen zu bemerken, welche, da die Bedingungen ihrer Entstehung fortdauern, immer gröfser werden müssen. Auf diese Weise hoffe ich gröfsere Krystalle von Schwerspath, Kalkspath, Schwerbleierz (PbO, SO_3), Pyromorphit [3 (3 PbO, PO_5 + $PbCl$)], Apatit etc. zu erhalten. Durch Diffusion zweier Lösungen von Kiesel- und Thonerde in Kali zu einander hoffe ich Feldspath zu erhalten.

Die Krystallisirung leicht löslicher Körper ist eben so einfach. Bringt man z. B. eine Lösung von Eisenvitriol in ein

Becherglas, übergiefst dasselbe vorsichtig mit einer dünnen Decke von Wasser und füllt dasselbe mit Alkohol, so tritt nach einigen Stunden die Krystallisation ein und schreitet rasch fort. Ich glaube, dafs sich auf ähnliche Weise Krystalle aus sauren und alkalischen, alkoholischen, ätherischen etc. Lösungen darstellen lassen, und dafs man die in der organischen Chemie so häufig vorkommende Scheidung zweier Körper durch Veränderung des Lösungsmittels hierdurch mit der Trennung durch Krystallisation verbinden kann.

Ich erwähne noch, dafs die oben geschehene Identificirung der erhaltenen Krystalle mit den Mineralien nicht auf chemischen Analysen beruht. Da aber der Kreis der möglicherweise entstehenden Verbindungen durch die Art der Darstellung sehr enge ist und aufserdem die Krystalle in ihrem physikalischen und qualitativ chemischen Verhalten, sowie in ihrer Gruppirung und ihrer geometrischen Gestalt aufs Genaueste übereinstimmen, so glaube ich meiner Sache auch ohne Analyse sicher zu seyn.

Reaction auf Leucin und Tyrosin;

von *Reinhold Hoffmann.*

Gelegentlich der Darstellung von Tyrosin aus Horn, nach der Methode von Piria*), wurde ich veranlafst, die von Braconnot**) angegebene Reaction auf Leucin mit salpeter-

*) Diese Annalen LXXXII, 251.

**) Braconnot's Angabe bezieht sich nicht auf salpetersaures Quecksilberoxyd (wie übrigens auch Löwig, Chemie der organischen Verbindungen, I, 626 angiebt), sondern auf salpetersaures Quecksilberoxydul. D. R.

saurem Quecksilberoxyd einer Prüfung zu unterwerfen, da ich dieselbe anwenden wollte, um zu sehen, ob eine erhaltene Krystallisation von Tyrosin frei sey von Leucin, oder nicht. Mehrere mir zu Gebot stehende Proben von Leucin gaben zwar, in Uebereinstimmung mit der Angabe Braconnot's, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weifsen flockigen Niederschlag, indem sich die überstehende Flüssigkeit bei einigen deutlich, bei andern kaum bemerkbar röthlich färbte; allein eine Probe, welche ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig rein erhalten hatte, gab die weifse Fällung ohne eine Spur von rother Färbung der Flüssigkeit. Diese Probe von Leucin liefs sich vollständig sublimiren, während alle andern einen geringen kohligen Rückstand liefsen. Braconnot's Angabe wäre demnach dahin zu berichtigen: Reines Leucin wird durch salpetersaures Quecksilberoxyd in weifsen Flocken gefällt, ohne Röthung der überstehenden Flüssigkeit. Der Grund für Braconnot's irrthümliche Angabe, und für die anfangs von mir erhaltene scheinbare Bestätigung derselben, ergiebt sich aus dem Folgenden hinlänglich, und es zeigt sich, dafs die röthliche Färbung durch Beimischung von sehr wenig Tyrosin verursacht wird. Als ich nämlich dasselbe Verfahren nachher bei ganz reinem Tyrosin anwandte, ergab es sich, dafs dasselbe durch salpetersaures Quecksilberoxyd in der Siedhitze in rothen Flocken gefällt wird, indem die überstehende, ganz klare Flüssigkeit eine intensiv dunkel rosenrothe Färbung annimmt. Bei längerem Stehen setzen sich nochmals rothe Flocken ab, welche an den Wänden des Glases fest anhängen, und die Flüssigkeit wird farblos.

Durch Kochen mit etwas Salpetersäure wird die rothe Farbe sehr leicht zerstört und der Niederschlag aufgelöst, ohne dafs er durch nachheriges Neutralisiren wieder hervorzurufen ist. Wenn daher die Auflösung des salpetersauren

Quecksilberoxyds zu sauer ist, so erhält man weder eine Färbung, noch Fällung. Die angegebene Reaction auf Tyrosin ist so empfindlich, dafs die kalt gesättigte Lösung desselben, welche in 930 Theilen 1 Theil Tyrosin enthält, selbst bei mehrfachem Verdünnen mit Wasser noch eine entschieden rosenrothe Farbe annimmt.

Vermischte Notizen;

von Dr. *W. Gregory* *).

Kobaltsalze.

Ich habe zwei der neuen Kobaltsalze analysirt, welche von Fremy, Genth und Claudet entdeckt wurden, nämlich das rothe und das gelbe chlorwasserstoffsaure Salz, die Fremy chlorwasserstoffsaures Roseokobaltiak und chlorwasserstoffsaures Luteokobaltiak nennt.

Ersteres ist Co_2Cl_3, 5 NH_3, wie Claudet angiebt, und enthält keine Spur von O oder HO, wie Fremy behauptet. Seine Formel Co_2Cl_3, 5 NH_3 + HO ist unrichtig. Das gelbe Salz ist, wie er sagt, Co_2Cl_3, 6 NH_3.

Benzoësaures Kali.

Ich habe das benzoësaure Kali untersucht, welches sich bildet, wenn man Bittermandelöl (rohes oder Benzoylwasserstoff? d. Red.) mit einem Ueberschufs von Kali in Alkohol behandelt. Dieses Salz ist sehr löslich in Weingeist und krystallisirt daraus sehr leicht und schön, während Sie das benzoësaure Kali als unlöslich in Alkohol und kaum krystalli-

---

*) Briefliche Mittheilung aus Paris an J. L.

sirbar beschreiben. Ich habe das Salz aus gewöhnlicher Benzoësäure dargestellt und gefunden, dafs es sich sehr schwierig in demselben Alkohol löst und nicht wie das andere krystallisirt. Die Ursache dieser Verschiedenheit habe ich bis jetzt nicht auffinden können.

Freiwillige Umsetzung des Alloxans.

Ich hatte eine grofse Menge Alloxan, das eine besondere Krystallform zeigte; es bildete grofse Massen, die rhomboëdrisch und auf den Seiten treppenartig waren. Ich vermuthe, dafs diese Krystalle sich in einer Auflösung bildeten, worin sich noch eine Spur Salpetersäure befand. Nach einer Analyse, die ich damit anstellte, scheinen sie 1 Atom Wasser mehr zu enthalten, als die schönen Krystalle, die Sie mit Wöhler untersuchten, also 7 anstatt 6 aq. (ich rede von Ihrem trockenen Alloxan, nicht dem von Gmelin, welches 2 Atom Wasser weniger enthält). Diese Massen waren 2 bis 3 Jahre in einer Flasche geblieben und hatten sich im Sommer theilweise in eine Flüssigkeit und in Krystalle verwandelt. Als ich sie untersuchte fand ich kein Alloxan mehr, sondern eine Menge des reinsten Alloxantins, sodann einen schön krystallisirten Körper (B), der weder Alloxan noch Alloxantin ist und eine grofse Menge eines dritten noch löslicheren Körpers (C), welcher stark sauer reagirt. Die letzte geringe Menge Mutterlauge wurde beim Eintrocknen an der Oberfläche roth. Die Masse C ist gelblich; ich hatte noch nicht Zeit, dieselbe näher zu untersuchen; gewifs ist diese Umsetzung interessant, wenn man bedenkt, dafs Alloxan und Alloxantin nur um 1 Aeq. Wasserstoff verschieden sind. Der Körper B, obwohl vom Alloxantin nur durch kaltes Wasser gereinigt, giebt nicht die geringste Färbung mit Barytwasser, und krystallisirt sehr leicht und schön. Es ist kein Alloxan.

Propylalkohol.

Die Fuselöle sind eine Quelle von neuen Alkoholen. Herr Chancel hat in dem Fuselöl den Propylalkohol entdeckt, nachdem Herr Wurtz bereits den Butylalkohol daraus darstellte. Er hat 18 Liter rohes Fuselöl in Arbeit gehabt. Das meiste, mehr als die Hälfte, ist reiner Amylalkohol. Das übrige theilt sich in einen flüchtigeren und einen minder flüchtigen Theil; ersterer enthält Aldehyd, Propylalkohol und Butylalkohol. Der minder flüchtige Theil, welcher erst bei 135° kocht, enthält wahrscheinlich Caprolalkohol $C_{12}H_{14}O_2$ und den Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$, doch ist diefs bis jetzt nicht ausgemacht. Der Propylalkohol siedet bei 96°,5 und hat einen nicht unangenehmen Weingeruch. Die Dichtigkeit des Dampfes ist 2,02 (nach der Rechnung 2,06). Mit Schwefelsäure bildet der Alkohol leicht Propylschwefelsäure, deren Kalisalz sehr löslich in Alkohol und daraus in langen Nadeln krystallisirbar ist; die Analyse gab $KO, SO_3 = 48,4$ pC. (die Rechnung 48,8 pC.). Der reine Alkohol mischt sich nicht mit Wasser in allen Verhältnissen, sondern steigt ölig auf, wie die Propylsäure. Mit Buttersäure und Salzsäure bildet der Propylalkohol buttersaures Propyloxyd, einen Aether, der den reinsten Ananasgeruch besitzt.

Darstellung von Ferrocyanwasserstoffsäure.

Wenn man eine kalt gesättigte Lösung von Blutlaugensalz mit ihrem Volum rauchender Salzsäure in kleinen Portionen vermischt, so entsteht, wenn die Salzsäure ganz eisenfrei ist, ein schneeweifser, kalifreier Niederschlag von reiner Ferrocyanwasserstoffsäure. Man kann sie beinahe ohne allen Verlust mit Salzsäure auswaschen. Auf einem Ziegelstein getrocknet löst sie sich leicht und vollständig in Alkohol und kann daraus

durch Ueberschichtung mit Aether und Stehenlassen in schönen salzsäurefreien Krystallen erhalten werden.

J. L.

Scheidung des Nickels vom Kobalt.

Wenn man das Gemenge der beiden Oxyde in Blausäure und Kali löst, die Lösung im Wasserbade in einer offenen Porcellanschale eine halbe Stunde erhitzt, oder noch besser in einem Kolben diese Zeit hindurch im Sieden erhält, so geht das Kobalt in Kobaltidcyankalium, das Nickel in Nickelcyanürkalium über, welchem letztern durch Quecksilberoxyd alles Cyan entzogen und in Folge davon das Nickel als Nickeloxyd gefällt wird, während die Kobaltverbindung durch Quecksilberoxyd keine Veränderung erleidet. Man erreicht denselben Zweck, wenn man zu dem Zeitpunkte, wo man das geschlämmte Quecksilberoxyd eintragen würde, statt dessen die erkaltete Lösung der beiden gemengten Cyanverbindungen mit Chlor übersättigt und den sich bildenden Niederschlag von Nickelcyanür durch Zusatz von Aetznatron oder Kali stets wieder in Auflösung bringt. Das Chlor hat auf die Kobaltidcyanverbindung keine Wirkung, während die Nickelverbindung zersetzt und alles Nickel zuletzt als schwarzes Hyperoxyd gefällt wird.

Eine Lösung von Kobaltoxyd in Cyankalium bleibt mit Alkali versetzt und mit Chlor übersättigt klar; der kleinste Nickelgehalt macht eine tintenschwarze Flüssigkeit entstehen.

Diese Operation darf nicht in der Wärme vorgenommen werden, indem sonst Kobaltoxyd (Co_2O_3) mit dem Nickel gefällt wird, und es mufs darauf gesehen werden, dafs beim Einleiten des Chlors zuletzt die Flüssigkeit stark alkalisch ist. Das gefällte Nickelhyperoxyd ist ganz frei von Kobalt.

J. L.

Ausgegeben den 16. Juli 1853.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVII. Bandes zweites Heft.

Ueber einige Verbindungen des basischen salpetersauren Quecksilberoxyduls mit salpetersauren Salzen;

von *G. Städeler.*

Vermischt man mäfsig concentrirte Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich oder nach wenigen Augenblicken ein schwerer weifser Niederschlag, der aus kleinen mikroscopischen Octaëdern besteht, die gewöhnlich mit dem Würfel combinirt sind. Aus verdünnten Lösungen schiefsen allmälig gröfsere Krystalle von lebhaftem Diamantglanz an; selten aber beträgt ihre Gröfse mehr als 1''', nur einmal habe ich sie von ¼'' Durchmesser erhalten.

Die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen im Glasrohr ohne Abgabe von Wasser.

I. 2,117 Grm. wurden mit concentrirter Salzsäure übergossen und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der durch Waschen mit absolutem Alkohol von Quecksilberchlorid befreite Rückstand wog 0,7365 Grm. Die weingeistige Lösung wurde verdampft, mit luftfreiem Wasser vermischt und mit

Schwefelwasserstoff gefällt, wodurch 1,2235 Grm. Schwefelquecksilber erhalten wurden.

II. 2,3593 Grm. gröfserer Krystalle gaben bei gleicher Behandlung 0,8225 Grm. Chlorblei.

Demnach besteht die Verbindung aus 2 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd und 1 Aeq. basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul = 2 (PbO, NO^5) + (2 Hg^2O), NO^5:

	berechnet		gefunden	
2 Aeq. Bleioxyd	223,12	27,85	27,91	27,97
2 „ Quecksilberoxydul	416,00	51,93	51,82	
3 „ Salpetersäure	162,00	20,22	20,27	
	801,12	100,00	100,00.	

Es ist auffallend, dafs ein neutrales Bleisalz das Zerfallen des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls in basisches Salz und in freie Säure veranlassen kann; noch auffallender aber ist es, dafs die Bildung des Doppelsalzes auch durch einen grofsen Ueberschufs von freier Salpetersäure nicht verhindert wird. Kocht man das Salz mit der sauren Lauge, aus der es sich abgesetzt hat, so löst es sich ohne Veränderung auf, und schiefst beim Erkalten der Lösung in gröfseren Krystallen wieder an. Ebenso verhält es sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Beim Uebergiefsen mit reinem Wasser zerfällt es dagegen schon in der Kälte in salpetersaures Bleioxyd und in ein amorphes citrongelbes basisches Salz, das beim Erhitzen grünlich wird.

Durch Vermischen der Quecksilberoxydullösung mit salpetersaurem Baryt erhält man ein Doppelsalz, das der Bleiverbindung in jeder Beziehung ähnlich ist.

1,967 Grm. des Barytsalzes wurden mit concentrirter Salzsäure zersetzt und aus der Lösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff 1,248 Grm. Schwefelquecksilber erhalten.

0,8963 Grm. gaben 0,285 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich die Formel $2(BaO, NO^5) + (2Hg^2O), NO^5$, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht :

	berechnet		gefunden
2 Aeq. Baryt	152,64	20,89	20,86
2 „ Quecksilberoxydul	416,00	56,94	56,88
3 „ Salpetersäure	162,00	22,17	22,26
	730,64	100,00	100,00.

Die entsprechende Strontianverbindung ist viel leichter löslich, wie die vorhergehenden Verbindungen; sie kann defshalb nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen erhalten werden. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man in einer gesättigten sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul unter Erhitzen salpetersaure Strontianerde und krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul auflöst und erkalten läfst. Es schiefst dann zuerst die Strontianverbindung in kleinen Krystallen, später überschüssiges Quecksilbersalz in grofsen Tafeln an. Die kleineren Krystalle lassen sich leicht mit der Lauge vom salpetersauren Quecksilberoxydul abgiefsen, und können durch Umkrystallisiren aus derselben Flüssigkeit, in der sie sich beim gelinden Erwärmen auflösen, in gröfseren Krystallen erhalten werden.

Die Verbindung ist den beiden vorhergehenden ganz ähnlich.

0,335 Grm. wurden mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und geglüht; der aus kohlensaurer Strontianerde bestehende Rückstand wog 0,073 Grm.

Die Zusammensetzung des Strontiansalzes wird mithin durch die Formel $2(SrO, NO^5) + (2Hg^2O), NO^5$ ausgedrückt :

	berechnet		gefunden
2 Aeq. Strontian	103,84	15,23	15,31
2 „ Quecksilberoxydul	416,00	61,01	
3 „ Salpetersäure	162,00	23,76	
	681,84	100,00.	

Das Strontiansalz scheint unter gewissen Umständen Krystallwasser aufnehmen zu können, und damit eine Verbindung zu bilden, die in Prismen krystallisirt. Ich erhielt zu wenig davon, um sie analysiren zu können. Bekanntlich bildet auch die salpetersaure Strontianerde mit 5 Atom Wasser eine Verbindung, die dem monoklinometrischen System angehört, während das wasserfreie Salz in regulären Octaëdern anschiefst.

Die beschriebenen Doppelsalze sind sämmtlich farblos, wenn sie aus Lösungen krystallisiren, die etwas Salpetersäure enthalten, und wenn während der Krystallisation die Einwirkung des Lichts verhindert wird. Sie färben sich schwach gelblich, wenn sie, von der sauren Lauge bedeckt, am Licht stehen; setzt man sie im trocknen Zustande der Einwirkung des Lichts aus, so werden die Verbindungen mit Blei und Baryt bald citrongelb und später bräunlichgrün. Die Strontianverbindung ist fast eben so empfindlich gegen Licht wie Chlorsilber; sie wird fleischfarben, wenn sie auch nur wenige Augenblicke dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wird, und allmälig verändert sich die Farbe in ein schmutziges Braun. Durch Umkrystallisiren aus heifsem salpetersäurehaltigem Wasser können die Verbindungen wieder weifs erhalten werden.

Mit salpetersaurem Kalk, salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Kupferoxyd gelang mir die Darstellung von Doppelsalzen nicht.

Da die Verbindungen nur mit solchen Salzen hervorgebracht werden konnten, die eben so wie das salpetersaure Quecksilberoxydul mit Schwefelsäure unlösliche oder wenig lösliche Niederschläge geben, so habe ich auch den durch Vermischen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelsäure entstehenden Niederschlag untersucht. Er besteht aus kleinen, nicht mefsbaren Prismen mit schräger Endfläche,

die gewöhnlich kreuzförmig oder büschelförmig verwachsen sind. In salpetersäurehaltigem Wasser sind die Krystalle bei Siedhitze etwas löslicher als in der Kälte; es gelingt aber durch Umkrystallisiren nicht, gröfsere Krystalle zu erhalten.

1,0265 Grm. wurden in Salzsäure, der etwas chlorsaures Kali zugesetzt war, aufgelöst; aus der Lösung wurden 0,9585 Grm. Schwefelquecksilber und 0,488 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Das analysirte Salz war demnach neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul : Hg^2O, SO^3.

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Quecksilberoxydul	208	83,87	83,72
1 „	Schwefelsäure	40	16,13	16,35
		248	100,00	100,07.

Beim Erhitzen im Glasrohr schmilzt es zu einer tief rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt. In etwas stärkerer Hitze sublimirt es vollständig, wobei ein geringer Theil in metallisches Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxyd zerfällt. Wird das Salz der Einwirkung des Lichts ausgesetzt, so wird es bald grau; wie es scheint, wird dabei ebenfalls Oxydsalz gebildet.

Ueber die Säuren des Rapsöls;

von *Demselben.*

Vor Kurzem hat Websky *) im Laboratorium des Hrn. Dr. Sonnenschein in Berlin eine Untersuchung des Rapsöls

*) Journ. f. pract. Chem. LVIII, 449.

unternommen, bei der es sich herausstellte, dafs dasselbe zwei fette Säuren, gebunden an Lipyloxyd, enthält. Die eine dieser Säuren ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt zwischen 32 und 33° C. und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in langen weifsen Nadeln. Die andere zeigt bei 0° nur Spuren von Krystallisation und ist der Oelsäure ähnlich. Beide Säuren lassen sich als Bleiverbindungen leicht trennen; das Bleisalz der ölförmigen Säure ist in Aether löslich, das der festen Säure, die Websky Brassinsäure nennt, löst sich nicht in Aether. Das Silbersalz der Brassinsäure ist leicht zersetzbar und wird an der Luft und am Licht rasch braun.

Die Eigenschaften dieser Säure stimmen ganz mit denen der Erucasäure überein, die Darby *) vor einigen Jahren im Laboratorium des Prof. Will aus dem fetten Senföl dargestellt hat. Diese schmilzt bei 34° und erstarrt wieder bei 33°; aus weingeistiger Lösung krystallisirt sie in glänzenden Nadeln, ihr Silbersalz färbt sich bald dunkel und die Bleiverbindung löst sich nicht in Aether. Die Zusammensetzung der Erucasäure wird nach den Analysen der reinen Säure, sowie der Silber-, Blei- und Barytsalze durch die Formel : $C^{44}H^{42}O^{4} = HO, C^{44}H^{41}O^{3}$ ausgedrückt.

Die Brassinsäure soll nach Websky aus $C^{45}H^{43}O^{4}$ bestehen; die folgende Vergleichung zeigt aber hinreichend, dafs auch ihre Zusammensetzung mit der Erucasäure übereinstimmt :

		Erucasäure		Brassinsäure		
44 Aeq.	Kohlenstoff	264	78,11	78,12	78,24	78,40
42 „	Wasserstoff	42	12,43	12,52	12,63	12,54
4 „	Sauerstoff	32	9,46	9,36	9,13	9,06
		338	100,00	100,00	100,00	100,00.

*) Diese Annalen LXIX, 1.

Im brassinsauren Natron fand Websky 8,5 pC. Natron, die Formel NaO, $C^{44}H^{41}O^{3}$ verlangt 8,6 pC. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs die Brassinsäure mit der Erucasäure identisch ist.

Auch die flüssige Säure des Rapsöls scheint nicht verschieden zu seyn von der des Senföls; beide unterscheiden sich aber wesentlich von der Oelsäure. Die Säure des Rapses giebt, nach Websky, bei der trockenen Destillation keine Fettsäure, und das Barytsalz der aus Senföl dargestellten Säure fand Darby der Formel: BaO, $C^{38}H^{36}O^{4}$ entsprechend zusammengesetzt.

Es scheint kein Versuch gemacht worden zu seyn, um zu entscheiden, ob dieses Barytsalz noch Wasser enthalten habe; die Zusammensetzung desselben deutet indefs deutlich darauf hin, und man könnte also seine Formel = BaO, $C^{38}H^{35}O^{3}$ + aq. schreiben. Die nicht an Basen gebundene Säure würde dann dieselbe Zusammensetzung haben wie die Döglingsäure, die Scharling *) aus dem Thrane einer Delphinart abgeschieden hat. Diese Säure ist aber jedenfalls nicht identisch mit der flüssigen Säure des Senföls, und da Darby's Analysen des Barytsalzes auch mit der Formel BaO, $C^{40}H^{37}O^{3}$ + 2 aq. übereinstimmen:

			berechnet		gefunden
40	Aeq.	Kohlenstoff	240	60,71	60,57
39	„	Wasserstoff	39	9,87	9,81
5	„	Sauerstoff	40	10,11	9,74
1	„	Baryt	76,32	19,31	19,88
			395,32	100,00	100,00

so ist es möglich, dafs die Zusammensetzung der Senfölsäure durch die Formel $C^{40}H^{38}O^{4}$ = HO, $C^{40}H^{37}O^{3}$ ausgedrückt werden mufs.

---

*) Journ. f. pract. Chem. XLIII, 257.

Ich habe bei einer früheren Gelegenheit *) darauf aufmerksam gemacht, dafs eine Reihe von homologen Säuren zu existiren scheine, deren Zusammensetzung durch die generelle Formel $C^nH^{n-2}O^4$ ausgedrückt werden müsse, die sich also von den Säuren aus der Reihe $C^nH^nO^4$ nur durch einen Mindergehalt von zwei Aequivalenten Wasserstoff unterscheiden. — Wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, sind bis jetzt 6 dahin gehörige Säuren näher bekannt :

$C^nH^{n-2}O^4$	$C^nH^nO^4$
$C^{44}H^{42}O^4$ Erucasäure	$C^{44}H^{44}O^4$ Behensäure
$C^{38}H^{36}O^4$ Döglingsäure	$C^{38}H^{38}O^4$ Stearinsäure
$C^{36}H^{34}O^4$ Oelsäure	$C^{36}H^{36}O^4$ Margarinsäure
$C^{30}H^{28}O^4$ Moringasäure	$C^{30}H^{30}O^4$ Cetinsäure (Bensäure)
$C^{14}H^{12}O^4$ Damalursäure	$C^{14}H^{14}O^4$ Oenanthsäure
$C^6H^4O^4$ Acrylsäure	$C^6H^6O^4$ Propionsäure.

Wahrscheinlich gehören in dieselbe Reihe noch die Senfölsäure : $C^{40}H^{38}O^4$?, ferner das von Heintz aus den Barytsalzen der Wallrathsäuren abgeschiedene Oel : $C^{28}H^{26}O^4$?, das ebenso wie die gewöhnliche Oelsäure neutral reagirt, und die Damolsäure : $C^{26}H^{24}O^4$?, die sich neben Damalursäure im abgedampften Harn findet.

Von der Erucasäure (Brassinsäure), der Rübölsäure und der Döglingsäure ist nachgewiesen worden, dafs sie mit der Oelsäure die Eigenschaft gemein haben, durch Einwirkung von salpetriger Säure in isomere krystallinische Säuren überzugehen; diese Eigenschaft kommt vielleicht sämmtlichen Gliedern der $C^nH^{n-2}O^4$ zu, und es ist dann nicht unwahrscheinlich, dafs einige andere krystallinische Säuren, deren Zusammensetzung mit der Formel $C^nH^{n-2}O^4$ übereinstimmt, die aber mit der Oelsäure nicht in eine Reihe gestellt werden

*) Nachr. der Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1850.

können, namentlich die Campholsäure : $C^{20}H^{18}O^{4}$ und die Angelicasäure : $C^{10}H^{8}O^{4}$, der Elaïdinsäure angereiht werden müssen.

Gefäfse zur Aufbewahrung der Flufssäure;
von *Demselben.*

Der häufigeren Anwendung der Flufssäure bei der Analyse der Silicate und Borate stand bisher der Umstand hiedernd entgegen, dafs zu ihrer Aufbewahrung sehr kostbare Gefäfse erforderlich waren; man pflegte defshalb die Säure für den jedesmaligen Gebrauch in kleiner Menge darzustellen, was mit einem verhältnifsmäfsig grofsen Aufwand von Zeit und Mühe verbunden war.

Ich habe beobachtet, dafs Percha und vulkanisirtes Kautschuck der Einwirkung der Flufssäure sehr gut widerstehen; diese Stoffe bieten defshalb ein geeignetes Material dar zur Anfertigung von Gefäfsen, die zur Aufbewahrung der Säure dienen sollen.

Seit länger als einem halben Jahr benutzte ich für diesen Zweck eine Perchaflasche, die ich von Herrn Martin Wallach in Cassel erhalten habe. Sie hat die Form eines länglichen Medicinglases, und kann durch einen Pfropfen von Percha verschlossen werden. Die darin aufbewahrte Säure war so concentrirt, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe ausstiefs; dessenungeachtet bemerkt man an der Flasche keine weitere Veränderung, als dafs die innere Wand derselben etwas heller gefärbt ist, als die äufsere. Die Säure

selbst zeigte sich bis auf den letzten Tropfen vollkommen klar und farblos.

Die Flufssäure könnte defshalb sehr gut in Fabriken angefertigt und in Perchaflaschen versandt werden.

Zur Darstellung der Säure benutze ich einen Kolben von Blei, der die Form eines Digerirglases hat, dessen Hals abgesprengt ist. Er hat etwa 5″ inneren Durchmesser, und die Weite des sehr kurzen Halses beträgt gegen 1¾″. In die ausgedrehte Mündung wird ein gut schliefsendes weites Bleirohr von 4″ Länge gesteckt, dessen oberes Ende etwas zusammengezogen ist, damit es durch einen gewöhnlichen Flaschenkork, der ein zweischenkliches dünnes Bleirohr trägt, verschlossen werden kann. Der längere Schenkel dieses Rohrs ist 6″ lang; man verbindet ihn mit einer dickwandigen Röhre von vulkanisirtem Kautschuck von beliebiger Länge, die in die zur Aufbewahrung der Flufssäure bestimmte Perchaflasche mündet. Wegen der leichten Absorption des Fluorwasserstoffgases und der damit verbundenen Gefahr des Zurücksteigens läfst man die Kautschuckröhre während der Darstellung der Säure das vorgelegte Wasser nicht berühren, und trägt für eine gute Abkühlung Sorge.

Der Apparat ist bei den angegebenen Dimensionen leicht zu reinigen, und die Verlängerung des Kolbens durch ein weites Bleirohr macht das Ueberspritzen von Gyps und Schwefelsäure unmöglich.

Ueber den Asphalt aus dem Kanton Neuenburg;

von Dr. *C. Völckel*,
Professor der Chemie und Physik in Solothurn.

A. *Vorkommen, Gewinnung, Verwendung und Verarbeitung des Asphaltsteins.*

Der Asphaltstein im Kantone Neuenburg wird zwischen den Dörfern Couvet und Travers gefunden. Von letzterer Ortschaft hat auch das Thal den Namen erhalten. Dieses Traversthal wird südlich von der Fortsetzung des Creux du vent und nördlich von dem Mont de Couvet eingeschlossen. Es bildet ein Muldenthal, indem beidseitig der obere Jura mit sanfter Neigung ansteigt. Der Grund des Thales wird von Molassegebilden erfüllt, in die sich das Flüfschen Reuse sein Bett gegraben hat. Eine Viertelstunde westwärts von dem Dorfe Travers an dem rechten Ufer dieses Flüfschens tritt zwischen dem oberen Jura und den Molasseschichten die Kreideformation zu Tage als Grünsand, Neocomienkalk- und Mergel. Dieser gelbliche Neocomienkalk ist daselbst mit Erdharz durchdrungen und wird als Asphaltstein ausgebeutet. Der Asphaltstein bildet ein über 30 Fufs mächtiges Lager, das von Süd nach Norden geneigt ist. Der Asphaltstein ist von rufsiger Farbe, giebt bei dem Zerschlagen den bituminösen Geruch und enthält 10 bis 20 pC. Erdharz (Asphalt). Die Ausbeutung geschieht durch Sprengung des Gesteins mit Pulver. In diesem Zustande heifst er Rohasphalt. Dieser wird ohne weitere Beimischung zu Fahrbahnen von Strafsen und Brücken verwendet. Zu diesem Behufe werden die Asphaltblöcke in faustgrofse Stücke zerschlagen und diese in einer grofsen eisernen Pfanne mäfsig erwärmt. Der Asphaltstein zerfällt hierdurch zu einer pulverförmigen Masse. In diesem Zustande wird die Masse über die zu asphaltirende Bahn aus-

gebreitet und mit einer schweren Strafsenwalze geebnet, womit die Operation beendigt ist. Die Asphaltlage ist ungefähr 0,04 Meter dick. Diese Asphaltbahnen, wovon im Kanton Neuenburg mehrere Beispiele zu sehen sind, haben sich auf das Vortheilhafteste bewährt. Die Strafse ist zu jeder Jahrzeit trocken und eben, und die schwersten Lastwagen lassen kaum merkliche Gleise zurück.

Die weitaus gröfste Anwendung besitzt jedoch der Asphaltstein in der Form von Asphalt-Mastix. Die Herstellung ist folgende : Der Asphaltstein wird in Stücke zerkleinert und mit Anwendung von gelinder Wärme zu Pulver gemahlen. Dieses Asphaltpulver wird mit einem Zusatze von 3 pC. Mineraltheer (goudron mineral), der in vorzüglicher Qualität in Dax (Departement des Landes in Frankreich) gewonnen wird, bei starker Hitze und unter beständigem Umrühren zu einem dicken Brei geschmolzen und in beliebige Formen (Asphaltbrode) von ungefähr 50 Pfund Gewicht gegossen. In dieser Form kommt der Asphalt in den Handel und sucht beinahe alle bevölkerten Gegenden auf, da seine Anwendung stets im Steigen begriffen ist. Die hauptsächlichste Anwendung des Asphaltes geschieht : 1) für Belegungen von Trottoirs, Terrassen, flachen Dächern, Corridors, Kirchen, Hofräumen, Bad- und Waschanstalten, Treppen etc.; 2) für Einfahrten, Stallungen, Dreschtennen; 3) für Isolirschichten bei Mauerfundamenten. Die Verarbeitung des Asphalt-Mastix für alle diese Anwendungen bietet wenig Verschiedenheit dar. Die Asphaltbrode werden in Stücke zerschlagen, in einem eisernen Kessel mit ungefähr 3 pC. Mineraltheer (goudron) geschmolzen und mit besonders sortirtem und gewaschenem Kiese bei starker Hitze zu einem gleichmäfsigen Brei verarbeitet. Dieser Brei wird auf die zu asphaltirende und besonders zubereitete Fläche zwischen Stäben, die die Dicke der Asphaltlage bestimmen, aufgegossen, und mit einem

hölzernen Spatel geebnet, und auf der Oberfläche entweder mit Sand abgerieben (taloché) oder mit feinem Kies bestreut (granité). Die Dicke der Asphaltlagen beträgt für die erste Art der obigen Anwendungen 0,012 Meter, für die zweite 0,030 und für die letzte 0,10 Meter. Die Erfahrung hat gelehrt, dafs bei gehöriger Sorgfalt bei den Vorarbeiten und der Zubereitung des Materials Asphaltlagen herzustellen sind, die allen Einflüssen der Witterung, dem Wasser, ja sogar dem Feuer Trotz bieten, und ihrem Zwecke vollkommen entsprechen. Allein an vielen Orten sind diese Arbeiten in Mifskredit gekommen, weil man von schlechtem oder künstlich zubereitetem Material Gebrauch machte, und weil man den Asphalt der Oeconomie wegen statt mit Mineraltheer (goudron minéral) mit Steinkohlen- oder Holztheer mischte, oder sonst den Vorarbeiten und der Verarbeitung des Asphalt-Mastix nicht die gehörige Sorgfalt widmete *).

Der Asphaltstein (Rohasphalt) ist in derben Stücken zähe, kleinere Stücke dagegen lassen sich leicht zerbrechen. Bei gelindem Erwärmen verliert er seine Cohäsion und zerfällt zu Pulver. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich das Erdharz, es bleibt mit Kohle gemengter kohlensaurer Kalk zurück. Von verdünnter Salzsäure wird derselbe nur wenig angegriffen.

Uebergiefst man kleine Stücke des Asphaltsteins mit absolutem Alkohol, so färbt sich dieser nur schwach gelb. Aether dagegen löst das im Asphaltstein enthaltene Harz sehr leicht mit brauner Farbe auf. Es bleibt ein Rückstand von pulverförmigem kohlensaurem Kalk, der nur schwach braun

*) Diese technischen Notizen verdanke ich der Gefälligkeit eines Freundes, der sich speciell mit Asphaltarbeiten beschäftigt.

gefärbt ist, nur wenig organische Materie enthält, und durch Glühen bei Zutritt der Luft sich sehr leicht weifs brennt.

Das nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibende weiche Harz ist von schwarzbrauner Farbe, unlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Terpentinöl. Die weiche Beschaffenheit rührt von eingeschlossenem, schwer flüchtigem Oele her.

Ein diesem ganz ähnliches Harz findet sich in dem Mineraltheer von Dax. Dieser ist, wie er im Handel vorkommt, eine schwarze, etwas weiche, elastische Masse, die schwerer ist als Wasser, und bei dem Erwärmen leicht schmilzt. Weder Alkohol noch eine concentrirte Auflösung von Aetzkali lösen das Geringste von diesem Theer auf. Er unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Holztheer, oder dem daraus bereiteten Pech, welches letztere sich sehr leicht in Alkohol und Kalilauge löst.

Aether löst schon bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr die Hälfte des Mineraltheers von Dax mit tiefbrauner Farbe auf; der in Aether unlösliche Theil ist ein braunes Pulver, das im Aeufsern die gröfste Aehnlichkeit mit dem Ulmin hat.

Die ätherische Lösung trübt sich bei dem Vermischen mit absolutem Alkohol, indem sich das aufgelöste Harz in braunen Flocken abscheidet, die sich nach und nach zu einer schwarzbraunen weichen Masse vereinigen. Bei einem grofsen Ueberschufs von Alkohol bleibt nur eine kleine Menge flüchtiges Oel in der Mischung von Alkohol und Aether gelöst.

Das auf diese Weise abgeschiedene oder einfach durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhaltene Harz behält selbst, wenn es längere Zeit einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt worden war, seine weiche Beschaffenheit, indem die zähe Beschaffenheit des Harzes das Entweichen des schwer flüchtigen Oels verhindert.

Dieses Harz ist wohl identisch mit dem Asphalten. Boussingault bezeichnet damit das in Aether und Terpentinöl lösliche Erdharz von Bechelbronn. Um dasselbe von den flüchtigen Oelen zu befreien, erhitzte Boussingault dasselbe in einem Oelbade so lange bei 250 bis 280° C. bis es nichts mehr an Gewicht verlor. Das Asphalten ist nach Boussingault schwarz, stark glänzend, von muschligem Bruch, und schwerer als Wasser. Bei 30° C. wird es weich und elastisch; stärker erhitzt, zersetzt es sich vor dem Schmelzen. Boussingault fand dasselbe in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

Kohlenstoff	75,3
Wasserstoff	9,9
Sauerstoff	14,8
	100,0.

Der zweite Bestandtheil des Mineraltheers von Dax, der in Aether unlösliche braune Körper, ist ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Harz. Dasselbe schmilzt erst bei ziemlich hoher Temperatur, bläht sich auf, und verbrennt, bei Zutritt der Luft erhitzt, mit stark rufsender Flamme, unter Zurücklassung von viel aufgeblähter Kohle, welche bei der Verbrennung eine grofse Menge eisenhaltiger Asche giebt. Da es nicht möglich war, diesen Körper rein zu erhalten, so wurde die Elementaranalyse unterlassen.

B. *Asphaltöl.*

Bei der Destillation des Asphaltsteins in eisernen Cylindern wird ein eigenthümliches flüchtiges Oel erhalten. Dieses Oel hat einen dem Mineraltheer ähnlichen Geruch und schwachen Geschmack. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, und verbrennt mit stark leuchtender rufsender Flamme.

Das Oel war, wie ich dasselbe erhielt, von braungelber Farbe. Bei der Destillation sowohl für sich als mit Wasser geht das Oel stets gelblich gefärbt über. Selbst die Destillation mit Kalilauge oder über festes Aetzkali nimmt dem Oele die gelbe Farbe nicht ganz. Es behält auch nach mehreren Destillationen stets einen Stich ins Gelbe. Diese gelbe Farbe rührt von einer kleinen Menge eines gelbgefärbten Oels her, das bei der Destillation mehrerer Harze, besonders des Copals, in gröfserer Menge erhalten wird.

Für die folgende Untersuchung wurde das rohe Asphaltöl mit einer concentrirten Kalilösung geschüttelt, hierauf mit Wasser destillirt, über Chlorcalcium entwässert, und für sich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Das Oel beginnt schon bei 90° C. zu kochen; der Siedepunkt erhebt sich aber rasch auf 120° C.; es destillirt nun der gröfsere Theil des Oels bis 200° C. über, der kleinere Theil von 200 bis 250° C. Bei dieser letzteren Temperatur bleibt eine geringe Menge eines dickflüssigen, stark gefärbten Oels als Rückstand.

Das specifische Gewicht des von 90 bis 200° C. übergehenden Oels ist = 0,817 bei 15° C.

Das specifische Gewicht des von 200 bis 250° C. übergehenden Oels ist = 0,868 bei 15° C.

0,2035 Grm. des ersteren Oels gaben 0,652 Grm. Kohlensäure und 0,214 Grm. Wasser.

0,244 Grm. des von 200 bis 250° C. übergehenden Oels gaben 0,783 Grm. Kohlensäure und 0,254 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	87,37	87,55
Wasserstoff	11,65	11,56
Sauerstoff	0,98	0,89
	100,00	100,00.

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs das Asphaltöl aus gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen besteht, und dafs diese Kohlenwasserstoffe mit einer kleinen Menge eines sauerstoffhaltigen gelben Oels vermischt sind. Naphthalin findet sich nicht in dem Oele, denn weder der zuerst, noch der zuletzt übergehende Theil des Oels setzt in der Kälte etwas Festes ab.

Das Asphaltöl hat ganz genau dieselbe procentische Zusammensetzung wie das bei der Destillation des Bernsteins erhaltene Bernsteinöl, wie es sich aus den unten folgenden Analysen von Döpping (diese Annalen LIV, 239) ergiebt.

Das mit verdünnter Schwefelsäure und Aetzkali gereinigte und über Chlorcalcium entwässerte Bernsteinöl beginnt nach demselben bei 140° C. zu kochen. Der Siedepunkt ist jedoch nicht constant. Das zwischen 160 und 170° C. übergehende und über kleine Stücke gebrannten Kalkes rectificirte Bernsteinöl ist nach den Analysen von Döpping, wenn dieselben nach dem neuen Aequivalent des Kohlenstoffs umgerechnet werden, in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

	I.	II.
Kohlenstoff	87,59	87,70
Wasserstoff	11,54	11,51
Sauerstoff	0,87	0,79
	100,00	100,00.

Auch in dem übrigen Verhalten zeigt das Asphaltöl die gröfste Aehnlichkeit mit dem Bernsteinöl. Von verdünnter Salpetersäure wird das Asphaltöl bei gewöhnlicher Temperatur braun gefärbt; bei dem Erwärmen verwandelt es sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen grofsentheils in eine gelbe harzartige Masse, die nach Moschus und Bittermandelöl riecht. Concentrirte Salpetersäure bewirkt dasselbe, nur ist die Einwirkung viel heftiger.

Concentrirte Schwefelsäure löst unter Erwärmen einen Theil des Asphaltöls auf, der andere Theil sammelt sich auf der dickflüssigen roth gefärbten Schwefelsäure an. Dieser Theil des Asphaltöls ist durch die Schwefelsäure gleichfalls roth gefärbt. Derselbe wurde abgenommen, noch einigemal mit frischer Schwefelsäure geschüttelt, von der Schwefelsäure getrennt, mit Kalilösung behandelt, und hierauf mit Wasser destillirt.

Das übergegangene vollkommen farblose Oel besitzt einen von dem nicht mit Schwefelsäure behandelten Oele ganz verschiedenen, nicht gar starken, aber angenehmen Geruch.

Das durch längere Berührung mit Chlorcalcium entwässerte Oel beginnt bei 90° C. zu kochen; es geht jedoch bis 120° C. nur wenig Oel über. Von 120° C. an erfolgt die Destillation rascher. Das bis 250° C. übergehende Oel wurde in mehreren Portionen aufgefangen.

Erste Portion von 90 bis 120° C.; spec. Gewicht 0,784 bei 15° C.

Zweite Portion von 120 bis 150° C.; spec. Gewicht 0,790 bei 15° C.

Dritte Portion von 150 bis 180° C.; spec. Gewicht 0,802 bei 15° C.

Vierte Portion von 180 bis 200° C.; spec. Gewicht 0,817 bei 15° C.

Fünfte Portion von 200 bis 220° C.; spec. Gewicht 0,845 bei 15° C.

Sechste Portion von 220 bis 250° C.; spec. Gewicht 0,867 bei 15° C.

Die Analysen dieser 6 Portionen Oel lieferten folgende Resultate:

I. 0,302 Grm. der ersten Portion gaben 0,970 Grm. Kohlensäure und 0,336 Grm. Wasser.

II. 0,2235 Grm. der zweiten Portion gaben 0,718 Grm. Kohlensäure und 0,248 Grm. Wasser.

III. 0,227 Grm. desselben Oels gaben 0,729 Grm. Kohlensäure und 0,256 Grm. Wasser.

IV. 0,258 Grm. der dritten Portion gaben 0,826 Grm. Kohlensäure und 0,293 Grm.

V. 0,201 Grm. der vierten Portion gaben 0,644 Grm. Kohlensäure und 0,230 Grm. Wasser.

VI. 0,236 Grm. der fünften Portion gaben 0,757 Grm. Kohlensäure und 0,268 Grm. Wasser.

VII. 0,268 Grm. der sechsten Portion gaben 0,859 Grm. Kohlensäure und 0,300 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	87,56	87,59	87,56	87,31	87,34	87,48	87,40
Wasserstoff	12,34	12,30	12,50	12,59	12,69	12,60	12,40.

Diese Zahlen führen zu der Formel : C_6H_5.

6 Aeq.	Kohlenstoff	450,00	87,80
5 „	Wasserstoff	62,50	12,20
		512,50	100,00.

Derjenige Theil des Asphaltöls, welcher nicht von der concentrirten Schwefelsäure aufgelöst wird, besteht demnach aus mehreren flüchtigen Oelen von der Formel : n (C_6H_5). Der Geruch dieser Oele ist sich fast gleich. In dem übrigen Verhalten zeigen sie keinen Unterschied. Diese Oele sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie verbrennen mit stark leuchtender rufsender Flamme. Von concentrirter Schwefelsäure werden dieselben nur wenig angegriffen. In concentrirter Salpetersäure lösen sie sich nicht auf. Bei dem Kochen mit dieser Säure destillirt der gröfste Theil derselben unverändert ab; nur ein kleiner Theil wird in schweres gelbes Oel umgeändert, das bei der Destillation mit Wasser farblos erhalten wird.

In der chemischen Zusammensetzung stimmen diese Oele fast ganz mit den flüchtigen Oelen des Bernsteinöls überein, die bei dem Behandeln des Bernsteinöls mit concentrirter Schwefelsäure sich auf letzterer ablagern. Der Theil derselben, welcher bei 200° C. übergeht, besteht nämlich nach den Analysen von Döpping, berechnet nach dem Aequivalent des Kohlenstoffs = 75, in 100 Theilen aus :

	I.	II.
Kohlenstoff	87,48	87,32
Wasserstoff	12,06	11,98.

Dieselbe Zusammensetzung besitzt auch das Petrolen, ein flüchtiges Oel, das Boussingault aus mehreren Erdharzen, besonders aus dem von Bechelbronn, durch Destillation mit Wasser erhalten hat. Es ergiebt sich nämlich, wenn die früheren Analysen von Boussingault nach dem neuen Aequivalent des Kohlenstoffs umgerechnet werden, für dasselbe folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	87,36	86,78	87,45	86,98
Wasserstoff	11,90	12,20	12,30	12,70.

Obgleich nun kein Zweifel hinsichtlich der Zusammensetzung der Oele des Asphaltöls obwaltet, welche daraus durch concentrirte Schwefelsäure abgeschieden werden, so läfst sich dagegen in Betreff der Zusammensetzung derjenigen Oele, welche von der concentrirten Schwefelsäure aufgelöst und verändert werden, doch nichts bestimmtes sagen. Aus der Vergleichung der Analysen des nicht mit Schwefelsäure behandelten Asphaltöls mit der Zusammensetzung der Oele n (C_6H_5) wird es jedoch wahrscheinlich, dafs diejenigen Oele, welche von der concentrirten Schwefelsäure aufgelöst werden, die Zusammensetzung des Terpentinöls besitzen. Das Asphaltöl besteht ungefähr zur Hälfte aus diesen Oelen.

Untersuchungen über die wasserfreien organischen Säuren;

von *Ch. Gerhardt.*

(Fortsetzung und Schlufs der S. 84 abgebrochenen Abhandlung.)

Wasserfreie Essigsäure. — Es wurde oben (S. 82) angegeben, dafs bei der Destillation der Benzoësäure-Essigsäure sich diese Verbindung zu wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Essigsäure spaltet; wird die Temperatur nicht über 150° gesteigert, so verdichtet sich in der Vorlage nur wasserfreie Essigsäure.

Diese Zersetzung erklärt eine Bildungsweise der wasserfreien Essigsäure, die auf den ersten Blick sehr sonderbar erscheint; ich meine die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf essigsaures Kali. Erhitzt man nämlich Chlorbenzoyl mit einem Ueberschufs von geschmolzenem essigsaurem Kali, indem man die flüssige Chlorverbindung tropfenweise zu dem Salze treten läfst, so geht wasserfreie Essigsäure über, welche durch einmalige Rectification über frisches essigsaures Kali vollkommen rein erhalten werden kann.

Bei der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf essigsaures Kali bildet sich offenbar Benzoësäure-Essigsäure und Chlorkalium, und bei der hohen Temperatur, bei welcher diese Einwirkung vor sich geht (Chlorbenzoyl und essigsaures Kali wirken nicht schon in der Kälte aufeinander ein, wie das Chloracetyl und benzoësaures Kali), spaltet sich die Benzoësäure-Essigsäure in der angegebenen Weise zu wasserfreier Essigsäure und wasserfreier Benzoësäure :

$$\underset{\text{Essigs. Kali.}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Chlorbenzoyl.}}{C_7H_5ClO} = \underset{\text{Benzoësäure-Essigsäure.}}{C_9H_8O_3} + ClK$$

$$2\ \underset{\text{Benzoësäure-Essigsäure.}}{C_9H_8O_3} = \underset{\text{Wasserfreie Essigsäure.}}{C_4H_6O_3} + \underset{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}}{C_{14}H_{10}O_3}$$

Der Beweis dafür, dafs die Zersetzung in diesem Sinne vor sich geht, liegt in der Gegenwart einer beträchtlichen Menge von benzoësäurem oder vielmehr von *zweifach-benzoësaurem Kali* in dem Rückstand, welches sich durch secundäre Einwirkung der wasserfreien Benzoësäure auf das überschüssige essigsaure Kali gebildet hat. Vertheilt man diesen, gewöhnlich gefärbten, Rückstand von der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf essigsaures Kali in Wasser, so erhält man eine unlösliche oder mindestens sehr wenig lösliche Masse, welche nach angemessenem Waschen und Trocknen sich in einer grofsen Menge siedenden Alkohols auflöst und sich bei dem Erkalten daraus in schönen farblosen perlmutterglänzenden Blättern abscheidet, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in alkalischen Flüssigkeiten ziemlich leicht löslich sind; aus letzteren Lösungen schlagen Mineralsäuren Benzoësäure nieder.

0,365 dieser Blätter gaben 0,109 schwefelsaures Kali; daraus berechnen sich für diese Verbindung 13,4 pC. Kalium. Die Formel des zweifach-benzoësauren Kalis

$$C_{14}H_{11}KO_4 = C_7H_5KO_2 + C_7H_6O_2$$

verlangt 13,8 pC. Kalium.

Die eben angegebene Darstellungsweise ist sehr vortheilhaft, wenn es sich darum handelt, rasch vollkommen reine wasserfreie Essigsäure zu bereiten; aber wenn man grofse Mengen derselben darstellen will, so bedient man sich besser des Phosphoroxychlorids. Man kann zu diesem Ende das rohe Phosphoroxychlorid anwenden, welches man bei der Darstellung des Chlorbenzoyls aus Benzoësäure und Phosphorsuperchlorid als Nebenproduct erhält. Ich verfahre dann, wie bei der Darstellung des Chloracetyls, indem ich das Phosphoroxychlorid tropfenweise zu dem geschmolzenen essigsauren Kali zutreten lasse; aber anstatt die zuerst, ohne künstliche Erwärmung, übergehende Flüssigkeit für sich aufzufangen, destillire ich diese nämliche Flüssigkeit wiederholt über

essigsaures Kali, bis sie frei von Chlorverbindung ist. Es genügen übrigens hierfür drei bis vier Rectificationen, und die Operation läfst sich bei Anwendung von hinlänglich vielem essigsaurem Kali rasch zu Ende führen. Da sich die wasserfreie Essigsäure mit dem essigsauren Kali verbindet und diese Verbindung erst bei einer ziemlich hohen Temperatur zersetzt wird, mufs man für diese Rectificationen eine bedeutend beträchtlichere Hitze anwenden, als für die Darstellung des Chloracetyls. Zuletzt rectificirt man das Product für sich, indem man die geringe Menge Flüssigkeit, die schon vor 137°,5 übergeht (gewöhnliche oder gewässerte Essigsäure; Chloracetyl), bei Seite schafft und nur das bei dieser Temperatur Ueberdestillirende aufsammelt. Nach diesem Verfahren erhielt ich bei Anwendung von 400 Grm. essigsaurem Kali und 150 Gramm rohem Phosphoroxychlorid (welches noch etwas Chlorbenzoyl enthielt) etwa 100 Grm. reine wasserfreie Essigsäure.

Auch die Darstellung der wasserfreien Essigsäure mittelst des Phosphorchlorids PCl_5 geht leicht vor sich. Man läfst dieses Chlorid tropfenweise zu geschmolzenem essigsaurem Kali treten (1 Theil Phosphorchlorid zu etwas mehr als dem doppelten Gewicht an essigsaurem Kali); es destillirt zuerst, ohne dafs man zu erwärmen braucht, Chloracetyl mit noch etwas Phosphorchlorid gemengt über; man erhält so etwa die Hälfte von dem Gewicht des angewendeten Phosphorchlorids an Chloracetyl. Aber dann mufs man erhitzen, und es destillirt etwa der dritte Theil des angewendeten Phosphorchlorids an wasserfreier Essigsäure über, die von Chlorverbindung frei ist. Nur enthält das so dargestellte Product Spuren von phosphorhaltiger Substanz, von der Zersetzung des Rückstands von phosphorigsaurem Salze herrührend; es fällt nicht geradezu das salpetersaure Silberoxyd, aber dieses nimmt dadurch eine bräunliche Färbung an und setzt nach

einiger Zeit einige braune Flocken ab. Auch nimmt man einen schwachen lauchartigen Geruch an der so dargestellten wasserfreien Essigsäure wahr. Durch eine neue Rectification über essigsaures Kali erhält man sie rein.

Die wasserfreie Essigsäure bildet eine vollkommen farblose, leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche aufserordentlich stark, der gewöhnlichen Essigsäure ähnlich aber stärker, und zugleich an den Geruch von Weifsdornblüthen erinnernd riecht. Ihr spec. Gewicht ist 1,073 bei 20°,5, also so ziemlich dasselbe wie das der gewässerten Essigsäure $C_2H_4O_2$ + aq. mit dem Maximum der Dichtigkeit. Sie kocht constant bei 137°,5, bei 750mm Barometerstand. Ihr Dampf reizt die Augen stark.

Sie mischt sich nicht unmittelbar mit Wasser; in diese Flüssigkeit gegossen sinkt sie in Form ölartiger Tropfen zu Boden, die sich erst dann auflösen, wenn man eine Zeit lang schüttelt oder schwach erwärmt.

Folgende Analysen dienten zur Feststellung der Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure :

I. 0,358 mittelst Chlorbenzoyl bereiteter Substanz gaben 0,615 Kohlensäure und 0,193 Wasser.

II. 0,303 mittelst Phosphoroxychlorid bereiteter Substanz gaben 0,521 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet :

	Gefunden		Berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	46,87	46,89	C_4	48	47,05
Wasserstoff	5,95	5,87	H_6	6	5,88
Sauerstoff	47,18	47,24	O_6	48	47,07
	100,00	100,00		102	100,00.

Diese Zusammensetzung wird bestätigt durch die Dampfdichte der wasserfreien Essigsäure. Diese ergab sich :

	Gefunden	Berechnet	
Lufttemperatur	11°		
Luftdruck	753mm		
Temper. d. Dampfs	240°	4 Vol. Kohlenstoffdampf	3,316
Uebergew. d. Ballons	0,285 Grm.	6 „ Wasserstoff	0,414
Räumlichk. d. Ballons	288,5 CC.	3 „ Sauerstoff	3,315
Zurückgeblieb. Luft	15 CC.		7,045
Dämpfdichte	3,47		$\frac{7,045}{2} = 3,52.$

Man sieht, dafs zwischen der Dampfdichte der wasserfreien Essigsäure und der der gewöhnlichen oder gewässerten Essigsäure dieselbe Beziehung obwaltet, wie zwischen der Dampfdichte des Aethers und der des Alkohols :

2 Volume	2 Volume
$C_4H_6O_3$ wasserfreie Essigsäure.	$C_4H_{10}O$ Aether.
$C_2H_4O_2$ gewässerte Essigsäure.	C_2H_6O Alkohol.

Die wasserfreie Essigsäure geht in Berührung mit feuchter Luft in gewässerte über; auch mufs man sie in wohl verschlossenen Gefäfsen aufbewahren. In Berührung mit Anilin bringt sie eine beträchtliche Wärmeentwickelung hervor, und das Product wird bei dem Erkalten zu einer aus *Acetanilid* bestehenden Krystallmasse. Es bildet sich kein Anilinsalz, wenn man verhältnifsmäfsig zum Anilin einen geringen Ueberschufs von der wasserfreien Essigsäure anwendet.

Rauchende Schwefelsäure erhitzt sich in Berührung mit wasserfreier Essigsäure; es entwickelt sich Kohlensäure und eine gepaarte Verbindung entsteht, deren Bleisalz gummiartig ist.

Bringt man Kalium mit wasserfreier Essigsäure zusammen, so tritt eine sehr lebhafte Einwirkung ein; ein Gas entwickelt sich, welches sich nicht entzündet, wenn man das Kalium nur in sehr kleinen Stücken der Flüssigkeit zusetzt, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit zu einer Masse von Nadeln. Diese bestehen aus einem wasserfreien sauren essigsauren Salz, welches ich sogleich näher beschreiben werde.

Ein drittes Product, dessen Bildung bei dieser Einwirkung man beobachtet, ist eine angenehm ätherartig, an den Essigäther erinnernd riechende Substanz. Dieser Geruch läfst sich an dem krystallisirten Rückstand von der Einwirkung des Kaliums ganz deutlich neben dem der wasserfreien Essigsäure wahrnehmen, namentlich wenn man diesen Rückstand zur Beseitigung des Ueberschusses von Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Dieser Ueberschufs scheidet sich dann an der Oberfläche als ölige Schichte aus, und verschwindet erst bei längerem Schütteln; es schien mir, als ob die riechende Substanz, die wahrscheinlich ein in Wasser lösliches Oel ist, die Auflösung der wasserfreien Säure sehr verzögerte.

Fein granulirtes Zink wirkt wie das Kalium ein, aber mit weniger Lebhaftigkeit und erst bei der Temperatur des Wasserbades. Das Gas, welches ich erst durch eine Lösung von Aetzkali streichen liefs, war geruchlos, entzündlich, und sein Verbrennungsproduct trübte das Kalkwasser nicht; es war also nur Wasserstoffgas. Der Rückstand enthielt ein lösliches Zinksalz, welches man in mikroscopischen Krystallen auf dem Metall abgelagert sehen konnte. Als die überschüssige wasserfreie Säure mit kohlensaurem Natron gesättigt worden war, zeigte sich der Geruch nach derselben riechenden Substanz, deren ich so eben erwähnte; als endlich das Gas, ohne es erst durch Kalilösung streichen zu lassen, aufgesammelt wurde, zeigte es in hohem Grade diesen ätherartigen Geruch, brannte mit bläulicher Flamme, und sein Verbrennungsproduct fällte dann das Kalkwasser.

Leider ist die Einwirkung des Zinks zu wenig energisch, und sie wird nach einiger Zeit durch das auf dem Metall sich abscheidende Salz beeinträchtigt, welches in der überschüssigen wasserfreien Säure nicht löslich ist. Es wäre von Interesse, diese Einwirkung der Metalle auf die wasserfreie Essigsäure zu untersuchen.

Wasserfreies zweifach-essigsaures Kali. — Ich habe oben eines Salzes erwähnt, welches sich bei der Einwirkung von Kalium auf die wasserfreie Essigsäure bildet. Dasselbe Salz erhält man, wenn man geschmolzenes essigsaures Kali in wasserfreier Essigsäure bei Siedehitze auflöst. Es bilden sich dann bei dem Erkalten farblose, in Wasser sehr leichtlösliche Nadeln, welche indessen weniger zerfliefslich sind als das einfach-essigsaure Kali. Das neue Salz, durch Auspressen von der überschüssigen wasserfreien Essigsäure gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet, hält sich an der Luft, wenn diese nicht allzu feucht ist, während einiger Stunden; legt man das wasserfreie zweifach-essigsaure Kali und das einfach-essigsaure Kali neben einander, so sieht man das letztere fast sogleich zerfliefsen, während das erstere während längerer Zeit trocken bleibt. Doch wird auch das zweifach-essigsaure Kali allmälig feucht und zerfliefst zuletzt gänzlich. Wird es im trockenen Zustande erhitzt, so entwickelt sich wasserfreie Essigsäure und reines einfach-essigsaures Kali bleibt zurück. 0,364 des Salzes gaben 0,212 schwefelsaures Kali oder 26,10 pC. Kalium; die Formel 2 $C_2H_3KO_2$, $C_4H_6O_3$, welche eine Verbindung von einfach-essigsaurem Kali und wasserfreier Essigsäure ausdrückt, verlangt 26,17 pC. Kalium.

Wasserfreie Buttersäure. — Man erhält diese Verbindung leicht durch Einwirkung von 4 Theilen getrockneten buttersauren Natrons auf 2 Theile Phosphoroxychlorid; man verfährt, wie bei der Darstellung der wasserfreien Essigsäure, indem man das Phosphoroxychlorid tropfenweise auf das buttersaure Salz fallen läfst. Ist die Einwirkung beendigt, so unterwirft man das Product der Destillation; man destillirt es noch einmal über buttersaures Natron, um es von dem noch nicht umgewandelten Chlorbutyryl zu befreien, und rectificirt es zuletzt, wobei man nur das bei 190° Uebergehende auffängt; das bei einer niedrigeren Temperatur Uebergehende enthält

eine gewisse Menge gewässerter Buttersäure, deren Bildung sich fast nicht vermeiden läfst, da das buttersaure Natron ein zerfliefsliches Salz ist.

Man kann die wasserfreie Buttersäure auch darstellen, indem man in einer Retorte 5 Theile Chlorbenzoyl und 8 Theile getrocknetes buttersaures Natron mischt. Die wasserfreie Buttersäure destillirt dann bei dem Erhitzen des Gemenges über. Man reinigt sie, indem man sie zuerst über buttersaures Natron, dann für sich allein rectificirt.

Die wasserfreie Buttersäure ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit; ihr spec. Gewicht ist 0,978 bei 12°,5. Ihr Geruch ist sehr stark, aber nicht so unangenehm, wie der der gewässerten Buttersäure; er erinnert an den des Buttersäureäthers. Sie kocht bei etwa 190°.

0,445 wasserfreie Buttersäure gaben 0,990 Kohlensäure und 0,356 Wasser.

Auf 100 Theile bezogen :

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	60,67	C_8	96	60,76
Wasserstoff	8,87	H_{14}	14	8,86
Sauerstoff	30,46	O_3	48	30,38
	100,00		158	100,00.

Die angegebene Formel wird durch die Dampfdichte bestätigt, hinsichtlich welcher sich ergab :

	Gefunden		Berechnet
Lufttemperatur	12°,5		
Luftdruck	761^{mm}		
Temper. d. Dampfs	263°	8 Vol. Kohlenstoffdampf	6,632
Uebergew. d. Ballons	0,715 Grm.	14 „ Wasserstoff	0,936
Räumlichk. des Ballons	331,5 CC.	3 „ Sauerstoff	3,315
Zurückgeblieb. Luft	16 CC.		10,883
Dampfdichte	5,38		$\frac{10,883}{2}$ = 5,44.

Die wasserfreie Buttersäure wird durch Feuchtigkeit allmälig zu gewässerter. Bei Zusatz dieser Verbindung zu Wasser mischt sie sich nicht sogleich damit, sondern schwimmt an der Oberfläche in Form eines farblosen Oels.

Die wasserfreie Buttersäure erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Anilin, und es bildet sich *Butyranilid*, dessen Beschreibung weiter unten folgen wird.

Die *wasserfreie Valeriansäure* und die *wasserfreie Benzoësäure-Valeriansäure* hat Chiozza dargestellt *), ferner auch die *wasserfreie Caprylsäure* und *Pelargonsäure* **), und auch die *wasserfreie Capronsäure*, *Angelicasäure*, *Angelicasäure-Benzoësäure* und *Nitrozimmtsäure* ***).

Wasserfreie Ameisensäure darzustellen gelang mir nicht. Mischt man vorher geschmolzenes und gepulvertes ameisensaures Natron mit Chlorbenzoyl, so zeigt sich in der Kälte fast gar keine Einwirkung; die Temperatur des Gemisches erhöht sich ein wenig, und die beiden Substanzen scheinen sich einfach mit einander zu vereinigen; aber bei geringer Erwärmung tritt eine sehr lebhafte Einwirkung ein. Es zeigt sich eine reichliche Gasentwicklung, und man sieht in der Retorte Nadeln von Benzoësäure sublimiren. In der Vorlage verdichtet sich keine Flüssigkeit, und der vollkommen weifse Rückstand besteht nur aus Chlornatrium und freier Benzoësäure, welche man durch Waschen mit kaltem Wasser isoliren kann. Das sich entwickelnde Gas ist reines Kohlenoxyd. Folgende Gleichung erläutert die stattfindende Einwirkung :

$$CHNaO_2 + C_7H_5ClO = NaCl + C_7H_6O_2 + CO.$$

Es ist wahrscheinlich, dafs sich zunächst, durch doppelte Wahlverwandtschaft, Chlornatrium und wasserfreie Benzoë-

*) Diese Annalen LXXXIV, 106.

**) Daselbst LXXXV, 229.

***) Daselbst LXXXVI, 259. D. R.

säure-Ameisensäure bilden, welche letztere im Entstehungszustand zu Benzoësäure und Kohlenoxydgas zerfällt.

Der Rückstand riecht stark nach Ameisensäure, aber diefs könnte von einer secundären Einwirkung herrühren, welche die Benzoësäure auf das überschüssige ameisensaure Natron ausübt.

Mischt man ameisensaures Natron mit wasserfreier Benzoësäure und erhitzt die Masse gelinde, so sublimirt sich gewässerte (gewöhnliche) Benzoësäure, während zugleich sich Kohlenoxyd entwickelt. Doch stöfst die Mischung auch einen starken Geruch nach Ameisensäure aus.

Wasserfreie Nitrobenzoësäure. — Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht mittelst getrockneten nitrobenzoësauren Natrons (8 Theile) und Phosphoroxychlorid (1 Theil); man braucht nur die beiden Substanzen in einem kleinen Kolben auf einander einwirken zu lassen und die Mischung in einem auf 150° erwärmten Raume sich selbst zu überlassen, bis der Geruch nach Chlornitrobenzoyl gänzlich verschwunden ist. Das Product hinterläfst nach dem Waschen mit kaltem Wasser eine weifse, in siedendem Alkohol und siedendem Aether fast unlösliche Masse, die weniger leicht schmilzt als die gewöhnliche Nitrobenzoësäure. Aber die wasserfreie Nitrobenzoësäure wird bei dem Waschen allzu rasch zu gewöhnlicher (gewässerter) Nitrobenzoësäure, als dafs man sie ganz rein und in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten könnte.

Wasserfreie Benzoësäure-Nitrobenzoësäure ist beständiger, als die vorhergehende wasserfreie Säure; man erhält sie leicht mittelst 5 Theilen Chlorbenzoyl und 7 Theilen getrockneten nitrobenzoësauren Natrons. Die Einwirkung geht bei gelinder Erwärmung vollständig vor sich. Das Product ist in der Wärme syrupartig, wird aber beim Erkalten fest. Man erwärmt es mit ein wenig Wasser, um die Masse aufzuweichen

und so die Auflösung des Chlornatriums zu befördern, wascht mit Lösung von kohlensaurem Natron und löst den pulverigen Rückstand nach dem Trocknen in einer sehr kleinen Menge heifsen Alkohols, aus welchem sich die Benzoësäure-Nitrobenzoësäure beim Erkalten krystallinisch abscheidet.

Wasserfreie Salicylsäure. — Man kann sie erhalten, indem man Phosphoroxychlorid auf getrocknetes salicylsaures Natron einwirken läfst, wobei man wie bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindungen verführte. Aber die Einwirkung geht nicht so scharf wie mit den andern Salzen vor sich, denn selbst wenn man die beiden Substanzen genau in dem richtigen Aequivalentgewichtsverhältnifs anwendet (6 Aequivalente salicylsaures Salz auf 1 Aequivalent Phosphoroxychlorid), beobachtet man stets die Entwicklung einer gewissen Menge Chlorwasserstoff. Dieser letztere rührt her von einer secundären Einwirkung, wie ich sogleich genauer angeben werde.

Das Product der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron ist äufserst hart und sehr schwer von dem Gefäfse loszumachen; bei dem Erhitzen mit Wasser wird es zu einer weichen zähen Masse, welche erst nach einiger Zeit wieder fest wird. Diese klebrige Masse löst sich theilweise in siedendem Alkohol, und scheidet sich daraus beim Erkalten in Form eines dicken Oeles ab, welches gleichfalls erst nach einiger Zeit fest wird; es ist wasserfreie Salicylsäure $C_{14}H_{10}O_5$, so viel sich wenigstens nach seinem Verhalten zu Alkalien urtheilen läfst, durch welche es leicht zu salicylsaurem Salze wird. Siedender Aether löst es gleichfalls und hinterläfst es bei dem Verdunsten in Form einer biegsamen Masse. Durch die Einwirkung siedenden Wassers wird es sauer reagirend.

Der Theil der klebrigen Masse, welcher sich in siedendem Alkohol nicht auflöst, hat eine merkwürdige Zusammen-

setzung, und seine Bildung erklärt die Entwickelung von Chlorwasserstoff bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das salicylsaure Natron. Socoloff hat in meinem Laboratorium einige Versuche über diese Substanz angestellt, und mir Folgendes darüber mitgetheilt : Die Substanz ist im trocknen Zustand weifs und pulverförmig, amorph; siedendes Wasser wirkt darauf nicht ein, kochender Aether löst sie nicht und kochender Alkohol nur äufserst wenig. Sie schmilzt beim Erhitzen zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse gesteht. 0,394 dieser Substanz gaben 0,996 Kohlensäure und 0,130 Wasser; d. i. in Procenten :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	68,9	70,0
Wasserstoff	3,6	3,3.

Die gefundenen Zahlen lassen sich nur mit dem Aequivalentverhältnifs $C_{14}H_8O_4$ in Einklang bringen, d. i. 1 Aeq. wasserfreie Salicylsäure — 1 Aeq. Wasser. Nach dieser Formel erklärt sich auch die bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron stattfindende Entwicklung von Chlorwasserstoff, denn man hat :

			=		
Salicyls. Natron	$4\,C_7H_5NaO_3$			$C_{14}H_8\ O_4$	Salicylid
Phosphoroxychlorid	O	Cl_3P		$C_{14}H_{10}\ O_6$	Wasserfr. Salicyls.
				$Na\ Cl$	Chlornatrium
				$Na_3O_4\ P$	Phosphors. Natron
				$H_2\ Cl_2$	Chlorwasserstoff

$$C_{28}H_{20}Na_4O_{13}Cl_3P = C_{28}H_{20}Na_4O_{13}Cl_3P.$$

Bis jetzt kannte man nur eine einzige Säure, die Milchsäure, welche zwei aus ihr durch Austreten von Wasser sich ableitende Verbindungen giebt; die neue Verbindung, von welcher eben hier die Rede ist, entspricht offenbar dem Lactid von Pelouze und J. Gay-Lussac. Man kann sie als *Salicylid* bezeichnen. Sie wird durch eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron nicht verändert; siedende Ammoniakflüssigkeit wirkt nur langsam darauf ein, aber Kali

verwandelt sie ziemlich rasch in salicylsaures Kali. Die Lösung in Kali wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, das schwefelsaure Kali mittelst Alkohol ausgefällt, die darüber stehende Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Geruchs nach Alkohol eingedampft, dann mit Salpetersäure gefällt; der Niederschlag gab nach dem Auflösen in Ammoniak und Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag von salicylsaurem Silberoxyd. Aus 0,429 dieses im Wasserbade getrockneten Salzes erhielt Socoloff 0,188 Silber, also 43,8 pC. Theoretisch berechnen sich 44,1 pC.

Man könnte vielleicht das eigentliche *Chlorsalicyl* *) aus Phosphoroxychlorid und einem salicylsauren Alkali erhalten, wenn man erstere Substanz im Ueberschufs vorhanden seyn liefse und eine allzustarke Erhitzung der Mischung vermiede.

Socoloff beobachtete, dafs bei tropfenweisem Zusatz von Phosphorchlorid PCl_5 zu salicylsaurem Natron die Masse sich beträchtlich erwärmt und viel Chlorwasserstoff entwickelt, während man zugleich viel Phenylhydrat erhält. Die bei der Destillation übergehende Flüssigkeit giebt ein chlorhaltiges Oel, aus welchem durch Wasser eine kleine Menge Salicylsäure niedergeschlagen wird; dieses Oel, welches zum gröfsten Theile aus dem überschüssigen Phosphorchlorid bestand, enthielt wahrscheinlich auch eine gewisse Menge Chlorsalicyl.

Wasserfreie Salicylsäure-Benzoësäure. — Diese Verbindung erhält man leicht, indem man Chlorbenzoyl auf salicylsaures Natron einwirken läfst. Sie ist eine biegsame, schwierig zu reinigende Masse, welche durch siedendes Wasser rasch zu einer Mischung von Benzoësäure und Salicylsäure wird; in Aether löst sie sich auf. Die Zersetzung der Salicylsäure-Benzoësäure durch die Hitze verdient Beachtung; sie giebt

*) Der von Piria so bezeichnete Körper ist offenbar die Wasserstoffverbindung eines Substitutionsproducts des Salicyls (*hydrure de chlorosalicyle*).

in der That aufser einigen in Aetzkali löslichen Substanzen einen darin unlöslichen Körper, welcher alle Eigenschaften der schon von Ettling *) bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds erhaltenen Verbindung $C_{14}H_{10}O_2$ zeigt. Dieser Körper schwimmt in Form eines farblosen Oels oben auf, wenn man das durch Erhitzung der Salicylsäure-Benzoësäure entstandene Product mit siedender Kalilösung behandelt; dieses Oel erstarrt beim Erkalten, und krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol in kleinen Nadeln, die bei etwa 70° schmelzen und deren Geruch an den von Geranien erinnert.

0,360 dieser Nadeln gaben 1,050 Kohlensäure und 0,164 Wasser.

Auf 100 Theile bezogen :

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	79,53	C_{14}	168	80,00
Wasserstoff	5,05	H_{10}	10	4,76
Sauerstoff	15,42	O_2	32	15,24
	100,00		210	100,00.

Schmelzendes Kali verwandelt diese Verbindung unter Wasserstoffentwicklung in benzoësaures Kali; dieselbe stellt somit das eigentliche *Benzoyl* dar.

Wasserfreie Salicylsäure-Essigsäure. — Chloracetyl wirkt schon in der Kälte heftig auf salicylsaures Natron ein; die Mischung wird zuerst flüssig, erhärtet aber nach sehr kurzer Zeit. Zertheilt man dieses Product in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, so löst sich alles unter Aufbrausen auf; diese Lösung findet statt in Folge der sofortigen Zersetzung zu Salicylsäure und Essigsäure, welche die Salicylsäure-Essigsäure in der alkalischen Flüssigkeit erleidet. In der That gab die Flüssigkeit beim Fällen mit Salpetersäure eine krystallinische Säure, welche gewaschen, mit Ammoniak

*) Diese Annalen LIII, 89.

neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt einen Niederschlag gab, der sich als salicylsaures Silberoxyd auswies. 0,510 dieses Salzes gaben 0,222 Silber oder 43,53 pC.; für das salicylsaure Silberoxyd berechnen sich theoretisch 44,1 pC. Silber.

Einwirkung des Ammoniaks und des Anilins auf die den einbasischen Säuren entsprechenden wasserfreien Säuren.

Laurent hat zuerst die Einwirkung genauer angegeben, welche Ammoniak und die organischen Basen überhaupt auf die wasserfreien Säuren ausüben. Dieser ausgezeichnete Chemiker zeigte, dafs eine wasserfreie Säure stets 2 Atome Ammoniak aufnimmt, und das Ammoniaksalz der entsprechenden Aminsäure hervorbringt. Die wasserfreie Camphersäure z. B. giebt mit trocknem Ammoniakgas campheraminsaures Ammoniak. Zu der Zeit, wo Laurent diese Gesetzmäfsigkeit aussprach, kannte man nur die den zweibasischen Säuren entsprechenden wasserfreien Säuren; es war somit von Wichtigkeit zu erforschen, ob diese Gesetzmäfsigkeit sich auch auf die den einbasischen Säuren entsprechenden wasserfreien Säuren erstrecke, da bis jetzt keine Säure dieser Art in eine Aminsäure übergeführt werden konnte.

Meine Versuche legen dar, dafs dieser eigenthümliche Character der einbasischen Säuren sich auch noch in dem Verhalten der von ihnen sich ableitenden wasserfreien Säuren zu den Alkaloïden ausspricht. Man erhält in der That nur neutrale Amide, wenn man Ammoniak oder Anilin auf die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen wasserfreien Säuren einwirken läfst. Diese wasserfreien Säuren nehmen gleichfalls 2 Atome Ammoniak oder Anilin auf, wie es die von Laurent untersuchten wasserfreien Säuren thun, aber anstatt wie die letztern nur ein einziges Product zu geben, spalten sie sich und geben sie zugleich Wasser und 2 Atome neutrales Amid.

Folgende Beispiele verdeutlichen dieses verschiedene Verhalten.

1 Atom wasserfreie Camphersäure + 2 Atome Ammoniak geben 1 Atom campheraminsaures Ammoniak

$$C_{10}H_{14}O_3 + 2\ NH_3 = \underset{\text{Campheramins.}}{C_{10}H_{17}NO_3}, \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

1 Atom wasserfreie Benzoësäure + 2 Atome Ammoniak geben 2 Atome Benzamid + 1 Atom Wasser

$$C_{14}H_{10}O_3 + 2\ NH_3 = 2\ \underset{\text{Benzamid.}}{C_7H_7NO} + H_2O.$$

Hierin liegt also ein neues Unterscheidungsmerkmal für die einbasischen und die zweibasischen Säuren.

Benzanilid. — Ich habe dieses Anilid vor einigen Jahren mittelst Chlorbenzoyl und Anilin erhalten; auch die wasserfreie Benzoësäure giebt es mit der gröfsten Leichtigkeit, wenn man sie in der Wärme in Anilin auflöst. Es läfst sich bei dieser Einwirkung sehr gut die Entwicklung von Wasser beobachten. Man wendet einen sehr geringen Ueberschufs von Anilin an, wascht das Product mit Wasser, das schwach mit Salzsäure angesäuert ist, und läfst das Benzanilid aus siedendem Alkohol krystallisiren.

0,202 so dargestellten Benzanilids gaben 0,585 Kohlensäure und 0,1025 Wasser.

Auf 100 Theile bezogen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	78,98	79,19
Wasserstoff	5,63	5,58.

Acetanilid. — Dieses Anilid war noch nicht dargestellt worden. Man erhält es gleich gut mit Anwendung der wasserfreien Essigsäure und des Chloracetyls.

Das Chloracetyl erhitzt sich beträchtlich, wenn es mit Anilin in Berührung kommt; jeder Tropfen, welcher in das ölige Alkali fällt, bringt ein ähnliches Geräusch hervor, wie ein in Wasser tauchendes glühendes Eisen. Die Mischung

wird bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse; man wascht diese mit kaltem Wasser, um das salzsaure Anilin auszuziehen, und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser um; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten prächtige Blätter von Acetanilid ab. Wendet man unreines Anilin zur Darstellung dieses Products an, so sind die Krystalle gewöhnlich roth gefärbt; man reinigt sie leicht, indem man sie trocknen läfst und in siedendem Wasser wieder auflöst; es bleibt alsdann beim Filtriren eine geringe Menge einer braunen ölartigen Substanz zurück, welche die Färbung der zuerst erhaltenen Krystalle verursachte.

Auch die wasserfreie Essigsäure erhitzt sich bei der Einwirkung auf Anilin; das Product wird bei dem Erkalten fest. Man reinigt es, wie es im Vorhergehenden angegeben wurde.

I. 0,306 Acetanilid, mittelst wasserfreier Essigsäure dargestellt, gaben 0,800 Kohlensäure *) und 0,188 Wasser.

0,202 Grm. desselben gaben 18,5 CC. Stickgas bei 12° und 754,5^{mm} Barometerstand.

II. 0,298 Acetanilid, mittelst Chloracetyl bereitet, gaben 0,7775 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

Diese Analysen führen zu der Formel

$$C_8H_9NO = C_2H_4O_2 + C_6H_7N - H_2O.$$

	Gefunden		Berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	71,29	71,15	C_8	96	71,11
Wasserstoff	6,81	6,74	H_9	9	6,66
Stickstoff	10,84	—	N	14	10,37
Sauerstoff	—	—	O	16	11,86
				135	100,00.

*) Es war vergessen worden, metallisches Kupfer in die Verbrennungsröhre zu bringen; daher der geringe Ueberschufs im Kohlenstoffgehalte.

Das Acetanilid bildet farblose glänzende Blätter, die in kaltem Wasser wenig löslich, in heifsem Wasser, in Alkohol und in Aether ziemlich löslich sind. Es schmilzt bei 112° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei der Destillation geht es unzersetzt über.

Siedendes Kali wirkt kaum darauf ein, aber schmelzendes Kali entwickelt daraus sogleich Anilin.

Butyranilid. — Auch dieses Anilid war noch nicht dargestellt worden; man erhält es gleich leicht mittelst der wasserfreien Buttersäure und mittelst des Chlorbutyryls; ich habe es mittelst einer Mischung dieser beiden Substanzen dargestellt. Wird das Anilin damit zusammengebracht, so tritt Temperaturerhöhung ein und das Product wird bei dem Erkalten fest; giefst man dann mit Salzsäure angesäuertes Wasser darauf, um das überschüssige Anilin wegzunehmen, so scheidet sich ein, gewöhnlich gefärbtes Oel ab, welches manchmal 1 bis 2 Tage lang flüssig bleibt; aber bei heftigem Umschütteln wird dieses Oel fest. Wird dieses Product aus siedendem schwachem Alkohol umkrystallisirt, so scheidet es sich in der Form von schönen perlmutterglänzenden Blättern ab.

0,205 Substanz gaben 0,553 Kohlensäure und 0,149 Wasser.

0,206 Grm. Substanz gaben 15,5 CC. Stickgas bei 13° und 737^{mm} Barometerstand.

Diese Resultate führen zu der Formel

$$C_{10}H_{13}NO = C_4H_8O_2 + C_6H_7N - H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	73,56	C_{10}	120	73,62
Wasserstoff	8,06	H_{13}	13	7,96
Stickstoff	8,80	N	14	8,58
Sauerstoff	9,58	O	16	9,84
	100,00		163	100,00.

Das Butyranilid ist unlöslich in Wasser, aber es löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 90° und geht bei der Destillation unzersetzt über.

Siedende Kalilösung wirkt kaum darauf ein, aber schmelzendes Aetzkali entwickelt daraus Anilin.

Das *Valeranilid* $C_{11}H_{15}NO$ wurde durch Chiozza *) dargestellt und untersucht.

Cuminamid. — Ich habe weiter oben angegeben, dafs die wasserfreie Cuminsäure und die wasserfreie Cuminsäure-Benzoësäure bei der Behandlung mit Ammoniak Cuminamid geben. Dafs das so entstehende Product und das von Field **) beschriebene Cuminamid identisch sind, geht aus folgender Analyse hervor. 0,163 Substanz gaben 0,438 Kohlensäure und 0,118 Wasser. Auf 100 berechnet :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	73,28	73,62
Wasserstoff	8,00	7,97.

Das analysirte Cuminamid zeigte alle Eigenschaften der von Field erhaltenen Substanz.

Theoretische Schlufsfolgerungen.

Ich glaube durch die vorstehenden Versuche die Allgemeinheit von zwei innig mit einander verbundenen Reactionen dargethan zu haben, welche zwei scharf von einander geschiedene Klassen organischer Verbindungen entstehen lassen. Diese zwei Reactionen, welche durch das Phosphoroxychlorid (oder das Phosphorchlorid PCl_5) und Salze der einbasischen Säuren bewirkt werden, geben, je nach dem Mengenverhältnifs beider Substanzen, entweder *organische Chlorverbindungen*, die in ihren chemischen Eigenschaften den sogenannten elec-

---

*) Diese Annalen LXXXIV, 109.

**) Daselbst, LXV, 49.

tronegativen unorganischen Chlorverbindungen, wie denen des Bors, des Siliciums, des Arsens u. s. w., ähnlich sind, — oder *wasserfreie Säuren*, welche sich hinsichtlich der Eigenschaft, durch Aufnahme der Elemente des Wassers sogenannte Säurehydrate bilden zu können, ähnlich wie die wasserfreien Säuren der unorganischen Chemie verhalten. Jeder einbasischen organischen Säure entspricht mithin eine Chlorverbindung und eine wasserfreie Säure, deren Darstellung eben so leicht und oft noch leichter zu bewerkstelligen ist, wie die eines Aethers oder des Amids jener Säure; diese Chlorverbindungen und wasserfreien Säuren lassen sich selbst so rasch und leicht erhalten, dafs es in vielen Fällen vortheilhaft ist, sie zur Darstellung von Aetherarten und Amiden anzuwenden.

Den im Vorhergehenden dargelegten Thatsachen will ich noch einige theoretische Zusammenstellungen beifügen, welche sich auf die in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen und die bereits bekannten Verbindungen beziehen.

Was zunächst die wasserfreien Säuren betrifft, — habe ich nicht zum Ueberflufs bewiesen, dafs sie nicht die ihnen gewöhnlich zugeschriebene Constitution besitzen? Statt dafs sie sich durch Entwässerung bilden, sah man nicht sie durch Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandschaft eben so rasch und scharf entstehen, als sich z. B. Chlorsilber niederschlägt, wenn man Chlornatrium mit salpetersaurem Silber mischt? Und die wasserfreien Doppelsäuren, die Benzoësäure-Essigsäure, die Benzoësäure-Cuminsäure u. a., die den einfachen wasserfreien Säuren nach ihren Reactionen und ihrer Bildungsweise sich vollkommen ähnlich verhalten, — kann man diese wasserfreien Doppelsäuren vernünftiger Weise in dem Sinne der dualistischen Ansichten auffassen und sie als Verbindungen betrachten, in welchen die eine wasserfreie Säure die Rolle einer Base, die andere die einer Säure spiele?

Es giebt, wie es mir scheint, eine sehr einfache Art diese Verbindungen aufzufassen, um ihre Bildungs- und Zersetzungsweise deutlich zu machen. Diefs geschieht, wenn man auf sie die Theorie der Aetherarten anwendet, wie dieselbe in den letzten Jahren, vom Gesichtspunkt der Typentheorie aus, nach den wichtigen, durch Williamson und Chancel erhaltenen Resultaten ausgebildet worden ist.

Meine Versuche heben in der That diese Art von Privilegium auf, welches bis jetzt den unter dem Namen der *Alkohole* bekannten Substanzen zuzukommen schien, und welches darin bestand, dafs diese Substanzen die Fähigkeit haben, sich mit jeder Säure unter Bildung von eben so viel Aethern zu verbinden, als ein Metalloxyd Salze mit dieser Säure bilden kann. Mit Einem Alkohol und hundert Säuren konnte man somit hundert Aether hervorbringen; nun geht aber aus den in dieser Abhandlung dargelegten Thatsachen hervor, dafs man mit Einer einbasischen Säure und hundert andern solchen Säuren hundert wasserfreie Säuren darstellen kann, die nach ihrer Bildungs- und ihrer Zersetzungsweise den Aethern selbst sich ähnlich verhalten. Indem die Aether unter der Einwirkung von Alkalien die Elemente des Wassers aufnehmen, bringen sie wiederum den Alkohol und die Säure hervor, aus welchen sie sich bildeten; indem die wasserfreien Säuren, von denen ich eben spreche, unter denselben Umständen die Elemente des Wassers aufnehmen, bringen sie wiederum die zwei s. g. Säurehydrate hervor, aus welchen sich diese wasserfreien Säuren bildeten. In dieser Beziehung ist, wie man sieht, die Analogie ganz vollkommen. Es lassen sich somit nicht wohl die wasserfreien Säuren in anderer Weise auffassen, als die ihnen analogen Aetherarten.

Ich lege den sogenannten *rationellen* Formeln, welche man für die Molecularconstitution der chemischen Verbindungen aufstellt, gerade keine übertriebene Wichtigkeit bei, weil

sie zuletzt doch nur Ausdrücke für eine relative Wahrheit sind, welche in mehr oder weniger vollständiger Weise eine gewisse Zahl von Umwandlungen umfassen; doch scheinen mir solche Formeln sehr nützlich zu seyn, denn sie üben einen nützlichen Einflufs auf die Entwicklung der Wissenschaft aus, wenn sie von einem allgemeineren Gesichtspunkt aus aufgefafst sind und unter sich gut zusammenhängen. Mehrere, mehr oder weniger geistreiche Theorien sind für die Aetherarten aufgestellt worden; gleich ausgezeichnete Chemiker haben sie nach einander aufgestellt und bekämpft. Aber handelt es sich darum, zu entscheiden, ob die Theorie von Dumas der Wahrheit mehr oder weniger nahe komme, als die Theorie von Liebig; ob die Theorie, welche Aetherin in dem Aether annimmt, schlechter oder besser sey, als die Aethyltheorie? Oft stellen die Chemiker die Frage in dieser Weise, aber ich glaube nicht, dafs sie so zu stellen ist. Meiner Ansicht nach sind die beiden Theorien gleich wahr, insofern sie gewisse Umwandlungen, jede von ihrem Gesichtspunkt aus, ausdrücken; sie sind in keiner Weise sich widersprechend, nur stellt die eine in erste Linie was die andere als etwas ferner Stehendes ansieht; die eine betrachtet Thatsachen und Reactionen als allgemeinere, welche die andere als vereinzelte ansieht. Man kann somit weder der einen noch der andern dieser Theorien vorwerfen, der Wahrheit nicht zu entsprechen; nur den Vorwurf kann man jeder machen, dafs sie sich nur auf Eine Klasse von Körpern oder von Reactionen beschränkt, dafs es ihr an Einheit gebricht, nicht in Beziehung auf sich selbst, sondern in Hinsicht auf andere Theorien, die der Amide, der Basen, der Radicale u. a. Wo ist in der That die Einheit des Princips, durch welche die Aetherin- oder die Aethyltheorie mit der Theorie des Amidogens oder des Ammoniums verknüpft wäre? Wie kann

man von der einen dieser Theorien zur andern übergehen, ohne das ganze Princip der Betrachtung zu wechseln?

Ferne liegt mir die Absicht, hier Auffassungen unterschätzen zu wollen, denen die Geschichte stets nachrühmen wird, der neueren Wissenschaft die fruchtbarste Bahn vorgezeichnet zu haben; aber wie alle Ideen, wie alle Theorien dem Gesetz des Fortschrittes unterworfen sind und sich allmälig erweitern und modificiren müssen, so scheint mir der Augenblick gekommen zu seyn, wo die neueren Entdeckungen und die älteren Theorien über die Aetherarten und die andern organischen Verbindungen in Einklang zu bringen sind. Es ist nur eine Skizze, welche ich versuche, und welche geschicktere Forscher ohne Zweifel vollenden und berichtigen werden.

Abgesehen von den Aethern und den Alkoholen zählt die Chemie heutzutage zu den Gruppen der durch gemeinsame Eigenschaften wohl characterisirten Körper die Säuren, die Amide, die Basen, die Aldehyde, gewisse Kohlenwasserstoffe und die Acetone. Ich mufs meine Betrachtungen auf diesen Kreis von Verbindungen beschränken, da die andern organischen Substanzen noch nicht hinlänglich allgemeine Kennzeichen ergeben haben, dafs wir sie hier mit berücksichtigen könnten.

Ich mufs hier zuerst einen Begriff klar machen, welcher mir für die Zukunft die Basis aller theoretischen Betrachtungen der Chemiker seyn zu müssen scheint: den Begriff der *Reihe*. Nach den früheren Ansichten wurden die Verbindungen in absoluter Weise classificirt; man betrachtete sie als electropositiv oder electronegativ, als die Rolle von Säuren oder als die von Basen spielend. Eine so absolute Classification scheint mir der Wahrheit nicht zu entsprechen, denn die Natur macht in den chemischen Verbindungen nicht solche Gegensätze zwischen den Eigenschaften, wie wir in der

chemischen Sprachweise die sauren Eigenschaften den basischen entgegensetzen.

Die Verlegenheit der Chemiker, gewisse als *intermediäre* bezeichnete chemische Verbindungen zu classificiren, wie z. B. die arsenige Säure oder das Antimonoxyd, welche, wie man sich ausdrückt, bald als Base, bald als Säure fungiren können, — diese Verlegenheit beweist wohl, dafs es keinen absoluten Gegensatz zwischen den sauren und den basischen Eigenschaften giebt; da sie sich in einem und demselben Körper vereinigt finden können, können sie offenbar nur eine relative Verschiedenheit ausdrücken. Was uns sagen läfst, dafs zwei Körper, wie z. B. Kali und Schwefelsäure, ganz entgegengesetzte Eigenschaften besitzen, das ist der beträchtliche Abstand der Stellen, welche diese beiden Körper *in einer und derselben Reihe* einnehmen, das ist der Umstand, dafs das Kali und die Schwefelsäure die zwei Endglieder einer Reihe sind. Der Gegensatz würde nicht so scharf hervortreten, wenn man, anstatt diese zwei Endglieder unmittelbar mit einander zu vergleichen, erst das Kali mit einem ihm näher stehenden Körper, der Thonerde z. B., vergliche, dann diese mit einem dritten Glied der Reihe, dem Antimonoxyd z. B., dann diese mit einem vierten, wie der arsenigen Säure, und endlich diese mit der Schwefelsäure. Eben so geht es in der organischen Chemie; viele Körper scheinen auf den ersten Anblick nichts Gemeinsames zu haben, die doch einer und derselben homologen Reihe angehören und dieselbe Constitution besitzen. Ich kenne in dieser Beziehung kein auffallenderes Beispiel, als die Ameisensäure und die Stearinsäure. Die eine dieser Substanzen ist eine ätzende Flüssigkeit, mit Wasser nach allen Verhältnissen mischbar und durchdringend riechend; die andere ist eine fette feste geruchlose Substanz, unlöslich in Wasser und nicht im Mindesten ätzend. Hier scheinen sich doch die Eigenschaften ganz entgegen-

gesetzt zu seyn, aber man mufs daran denken, dafs 15 Glieder zwischen die Ameisensäure und die Stearinsäure eingeschaltet sind, dafs unmittelbar neben der Ameisensäure die Essigsäure steht, mit welcher die älteren Chemiker oft die Ameisensäure verwechselten, dafs neben der Essigsäure die Propionsäure, neben dieser die Buttersäure, dann die Valeriansäure steht, u. s. w., dafs diese Glieder, deren erste flüssig, flüchtig und mit Wasser mischbar sind, wie die Ameisensäure, allmälig ihre Flüssigkeit, ihre Flüchtigkeit und ihre Löslichkeit in Wasser verlieren, dafs diese Aenderung in den Eigenschaften, die von einem Glied zum nächststehenden kaum merklich ist, um so deutlicher hervortritt, um je weiter die mit einander verglichenen Gieder von einander abstehen. Wenn man so die Eigenschaften aller dieser Glieder allmälig regelmäfsig sich ändern sieht, wenn man sie nach bestimmten Gesetzen zu- oder abnehmen sieht, so dafs, wenn eine Eigenschaft für die Ameisensäure = 1 ist, dieselbe Eigenschaft für die Essigsäure = 2, für die Propionsäure = 3, für die Caprinsäure = 10, für die Stearinsäure = 17 ist u. s. w. — wenn man alles diefs sieht, so mufs man zugeben, dafs es nicht ein Gegensatz in den Eigenschaften ist, wodurch sich die Ameisensäure und die Stearinsäure unterscheiden, sondern nur ein grofser Abstand in den Stellen, welche diese Säuren in derselben Reihe einnehmen. Für die Ameisensäure und die Essigsäure ist dieser Abstand nur = 1, für die Ameisensäure und die Stearinsäure ist er = 16. Die Zeit ist nicht mehr weit entfernt, wo die Wissenschaft mit derselben Bestimmtheit den Abstand wird messen können, welcher das Kali von der Schwefelsäure trennt.

Die organischen Verbindungen in Reihen ordnen —, das heifst die Gesetze bestimmen, nach welchen sich die Eigenschaften in einem gegebenen Typus durch die Substitution eines Elements oder einer Gruppe von Elementen an die

Stelle anderer Elemente ändern — das ist das beständige Ziel für den Chemiker, den die philosophische Seite seiner Wissenschaft beschäftigt. Diese Tausende von Verbindungen, die in dem Laboratorium hervorgebracht werden, sind für ihn eben so siel Glieder, die zur Construction der Reihen dienen. Heutzutage, bei dem noch unvollkommenen Zustand der Wissenschaft, braucht man noch viele Glieder; aber später wird die Kenntnifs gewisser Reihen es für eine Menge von Gliedern unnöthig machen, sie direct aufzusuchen, da deren Eigenschaften sich mit derselben Bestimmtheit vorhersehen lassen werden, mit welcher man jetzt die Eigenschaften des Propylalkohols und des Valerylalkohols vorhersagen kann, obgleich diese Alkohole noch nicht dargestellt worden sind.

Bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft lassen sich die organischen Verbindungen auf drei oder vier Typen zurückführen, deren jeder gewisse Reihen geben kann, ähnlich denjenigen, welche die Ameisensäure und die Stearinsäure, das Kali und die Schwefelsäure darbieten; diese Typen sind:

Wasser	H_2O
Wasserstoff	H_2
Chlorwasserstoff	HCl
Ammoniak	H_3N.

Indem diese Typen ihren Wasserstoff gegen gewisse Gruppen austauschen, lassen sie die Säuren, die Alkohole, die Aether, die Hydrüre, die organischen Radicale, die organischen Chlorverbindungen, die Acetone, die Basen entstehen.

Die durch einen jeden Typus gegebene Reihe hat ihre äufsersten Enden, welche man als positive oder linke Seite und als negative oder rechte Seite bezeichnen kann. Eine organische Gruppe, die den Wasserstoff ersetzt und selbst auf die positive Seite zu setzen ist, wird Verbindungen hervorbringen, die gleichfalls auf diese Seite gehören; die Atomgruppen Methyl CH_3, Aethyl C_2H_5, Amyl C_5H_{11} z. B. werden bei dieser Substitution Alkohole geben, die sich dem Wasser

ähnlich verhalten, Aldehyde oder Radicale, die dem Wasserstoff, Aether, die dem Chlorwasserstoff, Basen, die dem Ammoniak sich ähnlich verhalten. Die eben erwähnten Atomgruppen verhalten sich in der That ähnlich wie Kalium oder andere sogenannte electropositive Metalle; die Oxyde (die Alkohole) und die Alkaloïde, welche so entstehen, verhalten sich wie Basen, insofern sie fähig sind, sich mit den auf der entgegengesetzten Seite der Reihe stehenden Säuren zu verbinden.

Andere Atomgruppen, wie z. B. das Cyan CN, das Acetyl C_2H_3O, das Benzoyl C_7H_5O geben, indem sie an die Stelle des Wasserstoffs in den genannten Typen treten, Verbindungen, die von den Wasserstoffverbindungen weiter abstehen, als die so eben besprochenen, Verbindungen, welche mehr rechts, auf der negativen Seite ihren Platz finden. Die durch diese Atomgruppen gebildeten Oxyde verhalten sich der Schwefelsäure ähnlicher als dem Kali.

Folgende Zusammenstellung kann meine Ansicht verdeutlichen:

Typus	Linke od. posit. Seite	Intermediäre Verbb.	Rechte oder negative Seite
Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Alkohol	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure
	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ Aether .	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Essigsäure
	$\left.\begin{matrix}C\ H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ Aethyl-methyläther	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Essig-Benzoës.
	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ Essigäther	. . . . .
Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd
	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ Aethyl	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ Acetyl
	. . . .	$\left.\begin{matrix}C\ H_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ Aceton .	. . . . .
Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoffäther	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloracetyl
Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid
	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin	. . . .	. . . . .
	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin	. . . .	. . . . .

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, wo sich Repräsentanten für die wichtigsten jetzt bekannten chemischen Species verzeichnet finden, dafs bei Festhaltung des Gesichtspunkts der Reihenbildung von den Typen aus dieselbe Theorie auf die Aether wie auf die Basen, auf die Radicale wie auf die Aldehyde, auf die Basen wie auf die Amide Anwendung finden kann.

Indem der Typus *Wasser* die Hälfte seines Wasserstoffs gegen einen Kohlenwasserstoff CH_3, C_2H_5 u. s. w. austauscht, entsteht ein Alkohol; indem der ganze Gehalt an Wasserstoff gegen eine solche Atomgruppe ausgetaucht wird, entsteht ein entsprechender Aether.

Derselbe Typus, indem er die Hälfte seines Gehalts an Wasserstoff gegen eine Atomgruppe austauscht, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, bildet das s. g. Hydrat einer einbasischen Säure, die sich der Essigsäure ähnlich verhält. Werden die zwei Atome Wasserstoff im Wasser auf diese Weise substituirt, so entsteht die entsprechende wasserfreie Säure; Williamson hat schon hierauf aufmerksam gemacht, und ich glaube die Richtigkeit dieser Hinweisung durch meine Versuche vollkommen erwiesen zu haben. In dem Falle endlich, wo die Substitution der zwei Atome Wasserstoff zur Hälfte durch einen Kohlenwasserstoff wie Aethyl oder Methyl, zur Hälfte durch eine solche sauerstoffhaltige Atomgruppe, wie sie in einer einbasischen Säure enthalten ist, bewirkt wird, entsteht ein Aether dieser Säure.

Der Typus *Wasserstoff* kann dieselben Substitutionen erleiden, wie der Typus Wasser, und eben so viele Verbindungen hervorbringen.

Die dem Sumpfgas ähnlichen und unter dem Namen der *Hydrüre* bekannten Verbindungen stehen offenbar zum Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die Alkohole zum Wasser; die Radicale Aethyl und Methyl entsprechen

den Aethern dieser Alkohole. Die Aldehyde stehen zu dem Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die einbasischen Säuren zum Wasser; das Acetyl, das Benzoyl und andere sauerstoffhaltigen Radicale entsprechen den wasserfreien Säuren; die Acetone endlich, wie schon Chancel hervorgehoben hat, repräsentiren die Aether der Aldehyde und stehen somit zu dem Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die Aether der einbasischen Säuren zum Wasser.

Der Typus *Chlorwasserstoff* läfst einerseits, wenn die Substitution durch Kohlenwasserstoffe geschieht, die Chloräther, d. h. die Chlorverbindungen die dem Chlorkalium oder den Chlorverbindungen der electropositiven Elemente entsprechen, entstehen; andererseits, wenn dieselbe Substitution durch die in den einbasischen Säuren enthaltenen Atomgruppen geschieht, electronegative Chlorverbindungen wie das Chloracetyl oder Chlorbenzoyl, die den einbasischen Säuren entsprechen.

Von dem Typus *Ammoniak* endlich leiten sich die Basen ab, die sich mit Säuren verbinden können, oder die Amide, die sich mit Basen (wie Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd u. a.) verbinden können, je nachdem die Substitution von Wasserstoff im Ammoniak durch die Atomgruppen geschieht, welche basische Substanzen (Alkohole, organische Oxyde) entstehen lassen, oder durch die Atomgruppen, welche die organischen Säuren hervorbringen. Die dem Ammoniumoxydhydrate entsprechenden Verbindungen sind an dem andern Ende der Reihe durch die Amidsäuren repräsentirt.

Man sieht durch diesen raschen Ueberblick, wie sehr die allgemeine Theorie der organischen Verbindungen durch die Anwendung des Begriffs der Reihe vereinfacht werden kann. Diese Verbindungen verwirren nicht mehr durch ihre Zahl und ihre Mannichfaltigkeit, denn statt in vereinzelten

Theorien für die Aether, Amide, Basen oder Säuren aufgefafst zu werden, die unter sich in keinem Zusammenhang stehen, sind sie nur Glieder, deren Eigenschaften aus der Stelle, welche diese Glieder in der Reihe einnehmen, sich voraussehen lassen. Und was gewifs den Vortheil eines solchen Systems erhöht, das ist die Aehnlichkeit in der Entstehungs- und Zersetzungsweise, welche es für alle in ihm zusammengefafsten Verbindungen ausdrückt; die Erfahrung zeigt in der That, dafs die organischen Verbindungen fast stets das Resultat von Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft sind, ähnlich denjenigen Zersetzungen, die wir in der unorganischen Chemie bewirken. Indem man diese Verbindungen auf eine kleine Zahl von Typen — Wasserstoff, Wasser, Chlorwasserstoff, Ammoniak — bezieht, die der unorganischen Chemie entnommen sind, vereinfacht man augenscheinlich das Studium der organischen Chemie, weil man nur die elementarsten Begriffe der Wissenschaft dazu anzuwenden braucht.

Ich will nur noch Eins bemerken. Ein berühmter deutscher Chemiker glaubte die organische Chemie als *die Chemie der zusammengesetzten Radicale* definiren zu können; wenn er damit aussprechen wollte, dafs die unorganische Chemie die Chemie der einfachen Radicale sey, so hat er sich meiner Ansicht nach geirrt. Viele unorganische Säuren enthalten in der That zusammengesetzte Radicale; abgesehen von den Wasserstoffsäuren des Schwefels, des Selens und des Tellurs, der Kieselsäure, der Borsäure, den Wasserstoffsäuren des Fluors, des Chlors, des Broms und des Jods, der phosphorigen Säure enthalten alle durch Metalloïde gebildeten Säuren sauerstoffhaltige Atomgruppen, die dem Acetyl, dem Benzoyl u. a. sich ähnlich verhalten. Die Salpetersäure und die salpetersauren Salze z. B. enthalten offenbar die Gruppe NO_2 und können auf den Typus *Wasser* bezogen werden :

Salpetersäure . . . . $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$

Wasserfreie Salpetersäure . . $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O$

Salpetersaure Metallsalze . . $\left.\begin{matrix}NO_2\\M\end{matrix}\right\}O$.

Ich werde anderswo Gelegenheit finden, diesen Gegenstand zu entwickeln, welcher mir die volle Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen scheint.

Untersuchung des Orber Badesalzes;

von Freiherrn *v. Bibra.*

Das sogenannte *Orber Badesalz* wird seit einigen Jahren in verschiedenen Hospitälern und auch in der Privatpraxis mit Vortheil angewendet, so werden zum Beispiel im Julius-hospitale zu Würzburg jährlich 36 Centner desselben zu Bädern verbraucht.

Vorzugsweise zeigen sich die mit demselben bereiteten Bäder wirksam gegen Scropheln, chronische Rheumatismen, Gicht, chronische Hautkrankheiten und verschiedene Formen der Syphilis.

Durch einige glückliche Erfolge dieser Bäder, welche ich Gelegenheit hatte, zu beobachten, bin ich veranlaſst worden, dasselbe einer Untersuchung zu unterwerfen, zudem da, so viel mir bekannt, noch keine vollständige Analyse desselben vorhanden ist.

Ich habe die Bezeichnung Orber Badesalz beibehalten, da das Salz unter diesem Namen bekannt ist, und unter demselben in den Handel gebracht wird. Es wird bereitet, indem

man die Mutterlauge der Soole weiter eindampft, aber es ist mir nicht bekannt, bis auf welchen Punkt das Einengen fortgesetzt wird, und ob man stets dieselbe Concentration einhält.

Das Salz, wie es in den Handel gebracht wird, stellt eine nicht vollkommen weifse, feinkörnige Salzmasse dar, welche Feuchtigkeit anzieht, indessen nicht zerfliefst.

Weil das Salz selbst aus einem Gemenge verschiedener Substanzen besteht, wurde die zu allen Versuchen nöthige Menge aus vier verschiedenen Fässern genommen, und dieselbe fein zerrieben, so gemengt, dafs ich sicher seyn konnte, in den verschiedenen Parthien des Gemenges eine ziemlich gleichartige Masse zu haben.

Ich habe durch die qualitative Untersuchung in dem Salze nachgewiesen : Kali, Natron, Lithion, Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Schwefelsäure, Chlor, Jod, Brom, Bor, Kieselsäure, eine Spur Phosphorsäure. Baryt, Strontian, Kupfer, Arsen und andere metallische Körper habe ich nicht finden können. Hingegen enthält das Salz eine sehr geringe Menge einer organischen Substanz und eine Spur Ammoniak.

Quantitative Analyse*).

Chlor. — 1,000 Grm. des getrockneten Salzes wurde in Wasser gelöst mit etwas Salpetersäure versetzt, filtrirt und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen.

Chlorsilber : 1,780 = Chlor : 0,44008
für 100,000 Salz : 44,008.

Ein zweiter Versuch ergab 1,781 Chlorsilber.

Schwefelsäure. — Dieselbe Menge des Salzes in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, filtrirt und mit Chlorbarium behandelt, gab stets wechselnde Mengen schwefelsauren Baryt,

*) Es wurde für alle einzelne Untersuchungen das Salz bei + 80° R. so lange getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor.

wenn nicht gleiche Mengen Wasser zur Lösung verwendet wurden; es zeigte sich zugleich ein in Wasser unlöslicher Rückstand, welcher fast gänzlich aus schwefelsaurem Kalke bestand.

Es wurden daher 10,000 Grm. des Salzes mit verdünnter Salzsäure digerirt, bis sich Alles gelöst hatte, und hierauf mit Chlorbarium behandelt.

Ich erhielt schwefels. Baryt : 4,000 = Schwefelsäure 1,3742
für 100,000 Salz 13,742 Schwefelsäure.

Wurden 10,000 Grm. mit Wasser behandelt, der unlösliche Rückstand mit Salzsäure gelöst, wieder eingedampft und die Kieselerde abgeschieden, so erhielt ich durch Fällung mit Chlorbarium im Mittel von drei gut stimmenden Versuchen 0,4934 Schwefelsäure, was, da dieselbe an Kalkerde gebunden war, 8,400 schwefelsaure Kalkerde für 100,000 Salz ergiebt.

Kieselerde. — 100,000 Grm. des Salzes wurden mit Salpetersäure gekocht, zur Trockne verdampft, mit Salzsäure und hierauf mit Wasser behandelt, filtrirt, der Rückstand geglüht. Es wurde erhalten :

I.	Kieselerde	0,720
II.	"	0,713
		0,716 im Mittel.

Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Magnesia. — 100,000 Grm. des Salzes, vorher zur Abscheidung der Kieselerde wie angegeben behandelt, wurden mit Salmiak versetzt und hierauf unter Abschlufs der Luft (unter einer Glocke mit Kalkwasser) mit Ammoniak behandelt. Es fiel ein gelblich gefärbter Niederschlag, welcher aus Eisenoxyd und Thonerde bestand. Er wog :

Thonerde und Eisen 0,030.

Es wurde hierauf die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit so weit mit Wasser verdünnt, dafs sie genau ein

Liter wog, hierauf 100,000 CC. abgemessen, mithin eine 10,000 Grm. des Salzes entsprechende Menge.

Diese fällte ich mit kleesaurem Ammoniak.

Kohlensaure Kalkerde : 0,618 = Kalkerde 0,3438,
für 100,000 Salz 3,438 Kalkerde.

Das Filtrat von der Kalkerde ergab mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak behandelt

Phosphorsaure Talkerde : 1,200 = Talkerde 0,4359,
für 100,000 Salz : 4,359.

Kalium, Natrium. — 1,000 Grm. des Salzes wurden in Wasser gelöst, filtrirt, mit Barytwasser versetzt und gekocht, wieder filtrirt, der Barytüberschufs und der Kalk durch kohlensaures Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne verdampft, geglüht, mit Salzsäure behandelt und nochmals geglüht, gewogen.

Chlornatrium und Chlorkalium 0,720.

Hierauf wurde in wenig Wasser gelöst, unter Zusatz von überschüssiger Platinchloridlösung bis zur Trockne verdampft und mit Weingeist von 80 pC. übergossen. Nach einigen Stunden Ruhe durch ein tarirtes Filter filtrirt, mit Weingeist von der angegebenen Stärke gewaschen und bei + 80° R. getrocknet.

Kaliumplatinchlorid : 0,775 = Chlorkalium 0,2368,

Chlorkalium und Chlornatrium	0,7200
Chlorkalium	0,2368
Rest Chlornatrium	0,4832

für 100,000 Salz

Chlorkalium	0,2368	Kali	14,963	Kalium	12,424
Chlornatrium	0,4832	Natron	25,690	Natrium	19,098.

Es sind diefs die Bestandtheile des Orber Badesalzes, welche ich quantitativ bestimmt habe. Bei den übrigen habe ich mich begnügt, ihre Anwesenheit nachzuweisen.

Lithion. — 100,000 Grm. des Salzes wurden mit Salzsäure und Wasser gekocht, filtrirt, zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen und wieder verdampft. Hierauf mit gleichem Volumen Alkohol und Aether behandelt, wieder verdampft und mit 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Aether ausgezogen. Nach Verdampfung des Alkohol- und Aetherauszuges zeigte die Wasserstoffgasflamme unzweifelhaft die characteristische dunkelcarminrothe Färbung. Versuche indessen, mit erneuten Mengen von 100,000 Grm. des Salzes das Chlorlithion quantitativ zu bestimmen, zeigten zwar immer mit Bestimmtheit die Anwesenheit dieses Körpers, gaben aber in quantitativer Beziehung keine so übereinstimmende Resultate, dafs ich ihnen Vertrauen schenken konnte.

Jod. — 20,000 Grm. des Salzes wurden mit Alkohol digerirt, der Auszug verdampft, mit Wasser gelöst und mit etwas Salpetersäure und Stärkekleister behandelt. Es tritt, wenn reine Salpetersäure angewendet wurde, eine nur zweifelhafte Reaction auf Jod ein.

Wurde aber eine Säure genommen, welche Untersalpetersäure enthielt, oder wurde durch Erwärmen einer solchen Säure Untersalpetersäure durch die Probeflüssigkeit geleitet, so tritt sogleich eine intensive blaue Färbung auf und es konnte dieselbe auch bei Anwendung von bedeutend weniger Salz hervorgerufen werden.

Diese von Grange bekannt gemachte Methode zur Entfernung des Jodes ist sehr vortrefflich. Ich habe in verschiedenen Quellenwassern und Brunnen der Stadt Nürnberg durch sie ganz unzweifelhaft Jod nachgewiesen, obgleich ich nicht mehr als ein Liter des Wassers angewendet habe. Allein bisweilen tritt, wenn keine blaue Färbung erscheint, eine schwach röthliche Farbe auf, welche, wie ich glaube, zu Irrthümern veranlassen kann, wenn man sie auch auf Jod beziehen wollte. Ich habe nämlich frisch destillirtes Wasser

mit der reinsten Stärke versetzt und auf Zusatz von Untersalpetersäure oder untersalpetersäurehaltiger Salpetersäure ebenfalls eine Spur solcher röthlicher Färbung erhalten. Vielleicht bedingt eine Zersetzung der Stärke diese Färbung. Freilich scheint in neuerer Zeit Jod sich allenthalben und in allen Körpern befinden zu wollen. Es wäre aber ohne Zweifel als eine Calamität zu betrachten, wenn selbst frisch destillirtes Wasser nachweisbare Spuren von Jod enthielte.

Brom. — Durch Auflösen von 10,000 Grm. des Salzes, Abdampfen der Lösung, Ausziehen mit Weingeist, und Behandlung des abgedampften Rückstandes mit wenig Wasser, Aether und Chlor, wurde die durch Brom bedingte rothbraune Färbung erhalten. Die quantitative Bestimmung habe ich zu machen gesucht, indem ich in 10 Fläschchen von gleicher Gröfse gewogene Mengen von Bromkalium vertheilte (von 5 Milligramm bis zu 50) hierauf 25 Grm. Wasser und 10 Vol. Aether und ebensoviel Chlorwasser zusetzte, die 25 Grm. Wasser als ebensoviel Volumina betrachtet. Die auf diese Weise erhaltene Farbenscala wurde verglichen mit der Färbung, welche auf gleiche Weise von 10,000 des Salzes erhalten worden war.

Es stand die Farbe zwischen 5 und 10 Milligramm der Probelösung; hieraus würde sich ergeben für 100,000 Salz :

Bromkalium 0,075.

Bor. — 100,000 Grm. des Salzes wurden mit einer Menge Wasser übergossen, welche nicht hinreichte, dasselbe ganz aufzulösen, hierauf unter Zusatz von Salzsäure gekocht, heifs filtrirt und der Ruhe überlassen, nachdem Krystalle angeschossen waren wieder kochend eingeengt und noch kochend filtrirt. Dasselbe Verfahren mehrmals wiederholt, mufste nach und nach den gröfseren Theil der andern Salze ausscheiden, während die Borsäure, löslich in der kochenden Flüssigkeit, in den letzten Antheilen derselben befindlich seyn mufste. Wurde ein Theil dieser Flüssigkeit, welcher durch Salzsäure

angesäuert war, mit Curcumapapier geprüft, so färbte sich nach dem Trocknen dasselbe rothbraun.

Die zur Trockne gebrachte und mit etwas Schwefelsäure befeuchtete Substanz zeigte in der Wasserstoffgasflamme eine grüne Färbung. Die Anwesenheit einer Borverbindung war also nachgewiesen.

Ich bemerke zu der Probe mit Curcumapapier, dafs es mir nicht ganz unnöthig erschien, mich durch Gegenproben mit reiner Salzsäure- und mit Borsäurelösung zu überzeugen, ob die rothbraune Farbe des Curcumapapiers wirklich von der Anwesenheit von Borsäure herrührt, oder ob dieselbe nicht durch andere Einwirkungen entstanden ist. Täuschungen sind nicht unmöglich, wenn man nicht die characteristische, von der Borsäure erzeugte Farbe ins Auge gefafst hat.

Die Gegenwart einer Spur von Phosphorsäure im Salze konnte nur durch molybdänsaures Ammoniak nachgewiesen werden.

Nach dem Vorstehenden enthält das Orber Badesalz :

Chlor	44,008
Schwefelsäure . .	13,742
Kalium	12,424
Natrium	19,098
Kalkerde	3,438
Magnesia	4,359
Kieselerde . . .	0,716
Thonerde und Eisen	0,030.

Ich habe folgende Zusammenstellung versucht :

Chlornatrium	49,339	Cl	30,241
Chlorkalium	23,679	„	11,255
Chlormagnesium	3,410	„	2,512
Schwefelsaure Kalkerde .	8,400	SO^3	4,934
Schwefelsaure Magnesia .	13,284	„	8,804
Kieselerde	0,766		
Thonerde, Eisen	0,030		

Verbindungen von Jod " " Brom " " Bor " " Lithion " " Phosphorsäure Organische Substanz	1,142.

Es würde diese Zusammenstellung ganz gut stimmen, wenn statt der gefundenen 4,359 Magnesia 5,449 gefunden worden wären, aber ich habe die Bestimmung des Chlors und der Schwefelsäure für zuverlässiger als die der Magnesia gehalten und die fehlende Menge der letzteren ergänzt.

Ueber einige Bitterstoffe;

von *Fr. Rochleder* und Dr. *R. Schwarz.*

I. Aesculin.

An dem Holze der *Quilandina Moringa* wurde zuerst die Beobachtung gemacht, dafs es durch Ausziehen mit heifsem Wasser eine Flüssigkeit gab, die im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten Lichte blau erschien. Ein ähnliches Verhalten fand später Frischmann bei der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* und Nolde am rothen Sandelholze und Quassia-Holz.

Nach längerer Zeit beschrieb Raab den Stoff, der diesen Dichroismus in den genannten Flüssigkeiten verursacht, unter dem Namen Schillerstoff. Martius nannte ihn Bicolorin, Kastner Polychrom. Raab glaubte, der Schillerstoff sey mit einer Säure verbunden als basisches Salz in den Pflanzen enthalten und gab an, man könne ihn rein erhalten, wenn

seine concentrirte wässerige Lösung mit Kupfervitriol und darauf mit kohlensaurem Kali versetzt werde, wodurch alles Fremdartige sich abscheiden liefse.

Es wurden mehrere Methoden zur Darstellung des Aesculin vorgeschlagen von **Martius**, **St. George**, **Minor**, **Kalkbrunner** und **Trommsdorff**. Das Verfahren von **Minor** ist das einfachste und wohlfeilste, und wurde von uns zur Darstellung des Aesculin in Anwendung gebracht.

Man kocht die zerkleinerte Rinde der Rofskastanien mit Wasser aus, füllt das abgeprefste Decoct mit Bleizuckerlösung, filtrirt von dem Niederschlage ab, leitet Schwefelwasserstoffgas in die filtrirte Flüssigkeit, scheidet das Schwefelblei durch ein Filter ab, verdampft die klare weingelbe Flüssigkeit auf dem Sandbade zur schwachen Syrupconsistenz und überläfst sie der Ruhe an einem kühlen Orte. Nach mehreren Tagen ist alles zu einem Brei von Krystallen erstarrt, den man auf Leinwand bringt, abtropfen läfst, um die braune Mutterlauge zu entfernen, und unter langsam verstärktem Drucke ausprefst.

Man krystallisirt den ausgeprefsten Rückstand drei- bis viermal aus heifsem 40 grad. Alkohol und eben so oft aus siedendem Wasser um, und wäscht die zuletzt erhaltenen Krystalle mit kaltem Wasser auf dem Filter aus, bis beiläufig ein Drittheil derselben aufgelöst sind. Der ungelöste Theil ist reines Aesculin. Aus den Mutterlaugen kann man das Aesculin, das sie enthalten, gewinnen, indem man den Alkohol abdestillirt, das Wasser im Wasserbade abdunstet, und die Rückstände hinstellt. Das Aesculin scheidet sich etwas gefärbt in Krystallen aus.

Das reine Aesculin besitzt eine blendend weifse Farbe, erscheint in Form von Prismen, die oft kugelförmig gruppirt sind, ist bitter und geruchlos. Man findet angegeben, dafs das Aesculin durch Metallsalze nicht gefällt werde. Wir fanden, dafs dreibasisch-essigsaures Bleioxyd das Aesculin

aus der wässerigen Lösung fällt. Der Niederschlag ist blafs-gelblich, und zersetzt sich beim Auswaschen theilweise. Im Uebrigen fanden wir alle von Trommsdorff über die Eigenschaften des Aesculin gemachten Angaben bestätigt.

Das Aesculin wurde von Trommsdorff analysirt, der aus den Resultaten seiner Analysen die Formel $C_{16}H_{9}O_{10}$ berechnete. Die Analysen, die wir mit dem Aesculin anstellten, gaben Zahlen, die mit denen, welche Trommsdorff fand, sehr nahe übereinstimmen. Trommsdorff bemerkte, dafs es unmöglich sey, das Atomgewicht des Aesculins festzustellen, da es keine Verbindungen eingeht, die zu solchen Bestimmungen geeignet erscheinen. Wir haben daher auf einem andern Wege gesucht diese Bestimmung auszuführen, und zu diesem Zwecke die Zersetzungsproducte des Aesculins untersucht.

Die Zersetzung, welche das Aesculin durch die Einwirkung von Mineralsäuren erleidet, scheint zu diesem Zwecke Anhaltspunkte zu geben.

Wird Aesculin mit Salzsäure oder wenig verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man humusartige Producte, wie sie unter ähnlichen Verhältnissen aus Zucker entstehen, und eine kleine Menge von glänzenden Krystallen, die der huminartigen Masse beigemengt sind. Wendet man eine verdünntere Säure an und wird die Temperatur nicht bis zur Siedhitze gesteigert, so erhält man bessere Resultate.

Am zweckmäfsigsten wurde folgende Methode befunden: Man übergiefst Aesculin mit so viel Wasser, als nothwendig wäre, um in der Siedhitze das Aesculin zu lösen, und setzt demselben den 8. Theil (dem Volumen nach) von Schwefelsäurehydrat zu. Die Schale wird mit dieser Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Aesculin löst sich auf, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und nach kurzer Zeit setzen sich nadelförmige Krystalle an den Wänden der Schale ab, deren Menge fortwährend zunimmt. Wenn die Flüssigkeit durch

Verdunsten so concentrirt wird, dafs die Schwefelsäure eine weiter eingreifende Zersetzung bewerkstelligen würde, was aus der Färbung der Flüssigkeit an den Rändern zu ersehen ist, nimmt man die Schale vom Wasserbade und läfst sie bei einer Temperatur von 8° bis 10° C. durch 24 Stunden ruhig stehen. Man trennt die Krystalle, die sich während dem Stehen vermehrt haben, durch ein Filter von der sauren Flüssigkeit. Sie wird mit kohlensaurem Bleioxyd versetzt, so lange noch ein Aufbrausen bei Zusatz einer neuen Menge dieses Salzes entsteht, dann erwärmt und vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt. Sie ist schwach grünlich gefärbt, und enthält eine Spur Bleioxyd. Man setzt Thierkohle zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt und erhält so die Flüssigkeit vollkommen frei von Blei und entfärbt. Sie hinterläfst im Wasserbade verdunstet einen schwach gelblichen, sehr süfs schmeckenden dickflüssigen Syrup, der nach beiläufig vierzehn Tagen zu einer Masse von weifsen Krystallen erstarrt.

Die obenerwähnten prismatischen Krystalle müssen von einer kleinen Menge eines braungelben Farbstoffes gereinigt werden, der ihnen hartnäckig anhängt. Man löst sie zu diesem Zweck in siedendem Wasser auf, giebt Thierkohle hinzu, und filtrirt nach einiger Zeit die siedende Lösung von der Kohle ab. Die Krystalle scheiden sich aus der Lösung während des Erkaltens aus. Sie besitzen so nur einen schwachen Stich ins Gelbe. Unter I. ist die Analyse so gereinigter Substanz angegeben, die mit Salzsäure aus Aesculin dargestellt worden war. Unter II. findet sich die Analyse der ebenso gereinigten Substanz, mittelst Schwefelsäure aus Aesculin bereitet.

Die Krystalle dieser Substanz, die wir *Aesculetin* nennen wollen, sind sehr schwer im Wasser löslich; selbst kochendes Wasser löst nur kleine Mengen, die sich beim Erkalten ausscheiden, in Form von Nadeln und Blättchen, die grofse

Aehnlichkeit mit Benzoësäure zeigen. Auf einem Filter gesammelt und getrocknet, überziehen sie das Papier in Form einer silberglänzenden Haut, die sich leicht abheben läfst. Das Aesculetin löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Weingeist und scheidet sich nach dem Erkalten grofsentheils wieder ab. Es besitzt den Character einer sehr schwachen Säure. Wasser, dem etwas Alkali zugesetzt wurde, löst dasselbe mit Leichtigkeit auf. Diese Lösungen sind goldgelb gefärbt, auf Zusatz einer Säure verschwindet die Farbe und es entsteht ein Niederschlag des gelösten Aesculetins in seideglänzenden, dünnen Nadeln. Dafs das Aesculetin eine sehr schwache Säure ist, geht aus seinem Verhalten zu Ammoniak hervor. Löst man Aesculetin in der kleinsten erforderlichen Menge von siedender Ammoniakflüssigkeit auf, so scheidet sich beim Erkalten das Ammoniaksalz in glänzenden, citrongelben Blättchen aus. Sammelt man diese auf einem Filter, prefst sie zwischen Löschpapier und läfst sie ein paar Stunden an der Luft liegen, so verflüchtigt sich das Ammoniak, und das Aesculetin bleibt weifs und unverändert zurück. Die geringsten Mengen eines Alkali oder einer alkalischen Erde reichen hin, das Aesculetin oder seine Auflösungen gelb zu färben. Enthält der Alkohol, in den man es auflöst, eine Spur Kalk, wie dies öfters der Fall ist, so krystallisirt nach dem Erkalten das Aesculetin in schön gelben Krystallen aus, die kaum eine bemerkbare Menge Kalk beim Verbrennen hinterlassen.

Will man das Aesculetin von jeder Spur des hartnäckig anhängenden Farbestoffes befreien, so kann man dies nur auf die Art erreichen, dafs man es mit etwas Ammoniak befeuchtet, die gelbe Masse auf ein Filter bringt und mit wenig Wasser wäscht. Wenn der dritte Theil der gelben Masse im Wasser sich gelöst hat, ist aller Farbstoff mit einem Theil Aesculetin weggenommen. Man löst den, auf dem Filter

gebliebenen Theil in der nöthigen Menge Wasser, setzt der Lösung Salzsäure zu und filtrirt die ausgeschiedenen, farblosen Krystalle von der Flüssigkeit ab, die ebenfalls farblos erscheint, während der erste Antheil, der neben Aesculetin Farbstoff enthält, nach Zusatz von Salzsäure eine röthliche oder violette, bei gröfserer Verdünnung gelbe Färbung annimmt. Die Analyse von Aesculetin, das auf diese Weise gereinigt war, ist unter III angeführt.

Erhitzt schmilzt das Aesculetin, bräunt sich dabei und wird bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme gröfstentheils zerstört. Es bleibt viel Kohle zurück, während man eine geringe Menge eines, mit gelbem brenzlichen Oele durchtränkten Sublimates erhält, von, wie es scheint, der Zersetzung entgangenem Aesculetin.

Eine wässerige Lösung des Aesculetin wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, ohne dafs ein Niederschlag gebildet würde. Da sich Aesculin in heifsem, mit Eisenchlorid versetztem Wasser beim Kochen mit grüner Farbe löst, so ersieht man, dafs unter diesen Umständen das Aesculin zersetzt wird und sich Aesculetin bildet.

Wir lassen hier die Analysen des Aesculetin folgen. Das Aesculetin war bei 100° C. getrocknet.

I.	0,3315 Substanz	gaben	0,7385 CO_2	und	0,105	Wasser.
II.	0,3670 „	„	0,818 CO_2	„	0,118	„
III.	0,4255 „	„	0,944 CO_2	„	0,139	„

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

		Berechnet		Gefunden		
				I.	II.	III.
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	60,67	60,75	60,78	60,51
6 „	Wasserstoff	6	3,37	3,51	3,47	3,62
8 „	Sauerstoff	64	35,96	35,74	35,75	35,87
	Atomgewicht	178	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, eine Verbindung des Aesculetins mit verschiedenen Metalloxyden hervorzubringen, mufsten wir bei den Verbindungen des Aesculetins mit Bleioxyd stehen bleiben.

Wird eine siedende, wässerige Lösung von Aesculetin mit einer Bleizuckerlösung vermischt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von citrongelber Farbe, gelatinös wie Thonerdehydrat. Er wurde mit siedendem Wasser gewaschen. Während dem Trocknen bei 100° C. schrumpft er sehr zusammen und hat ein dem Gummigutt täuschend ähnliches Ansehen. Gepulvert gleicht er dem chromsauren Bleioxyd.

Er zeigte folgende Zusammensetzung :

0,715 Substanz gaben 0,733 CO_2 und 0,1405 Wasser.
0,2655 „ „ 0,131 Bleioxyd.

			Berechnet	Gefunden
108 Aeq.	Kohlenstoff	648,000	28,12	27,95
48 „	Wasserstoff	48,000	2,08	2,17
60 „	Sauerstoff	480,000	20,81	20,54
11 „	Bleioxyd .	1129,118	48,99	49,34
	Atomgewicht	2305,118	100,00	100,00

$$C_{108}H_{48}O_{60} + 11\ PbO = 6\ [C_{18}H_8O_{10}] + 11\ PbO.$$

Höchst wahrscheinlich war das Salz ursprünglich nach der Formel $C_{18}H_8O_{10} + 2\ PbO$ zusammengesetzt und hat durch das Auswaschen eine beginnende Zersetzung erlitten. Man kann die obige Formel als einem so entstandenen Gemenge zweier Bleisalze angehörig betrachten und schreiben :

$$5\ [C_{18}H_8O_{10} + 2\ PbO] + [C_{18}H_8O_{10},\ PbO].$$

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die damit verbundene organische Substanz auf folgende Art :

			Berechnet	Gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	55,10	55,17
8 „	Wasserstoff .	8	4,08	4,28
10 „	Sauerstoff	80	40,82	40,55
	Atomgewicht	196	100,00	100,00.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des freien Aesculetin, so sieht man, dafs es hier in Berührung mit Bleioxyd und Wasser zwei Aequivalente von Wasser aufgenommen hat, die bei 100° C. nicht hinweggingen.

Fällt man eine alkoholische Lösung von Aesculetin mit alkoholischer Bleizuckerlösung in der Wärme, so erhält man einen pulverigen, schön citrongelben Niederschlag, der mit heifsem Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte :

0,418 Substanz gaben 0,401 CO_2 und 0,046 Wasser.
0,287 „ „ 0,1655 Bleioxyd.

			Berechnet	Gefunden
180 Aeq.	Kohlenstoff	1080,000	29,00	28,71
40 „	Wasserstoff	40,000	1,07	1,19
60 „	Sauerstoff	480,000	12,88	12,44
19 „	Bleioxyd	2123,022	57,05	57,66
	Atomgewicht	3723,022	100,00	100,00

$C_{180}H_{40}O_{60} + 19\ PbO = 10\ (C_{18}H_4O_6) + 19\ PbO.$

Auch hier scheint das Bleisalz ursprünglich die der Formel $C_{18}H_4O_6 + 2\ PbO$ entsprechende Zusammensetzung gehabt, beim Auswaschen aber Bleioxyd verloren zu haben. Nach Abzug von 57 und einem halben pC. Bleioxyd berechnet sich für die organische Substanz folgende Zusammensetzung :

			Berechnet	Gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	67,50	67,55
4 „	Wasserstoff	4	2,50	2,80
6 „	Sauerstoff	48	30,00	29,65
	Atomgewicht	160	100,00	100,00.

Hier sind aus dem Aesculetin zwei Aequivalente Wasser ausgetreten und die Formel des freien Aesculetin $C_{18}H_6O_8$ mufs demnach geschrieben werden $C_{18}H_4O_6 + 2\ HO$.

Wir gehen jetzt zu der süfs schmeckenden Substanz zurück, die bei der Einwirkung der Säuren auf Aesculin

neben Aesculetin gebildet wurde. Die Krystalle, welche bei 100° C. schmelzen, wurden bei dieser Temperatur getrocknet. Sie gaben bei der Analyse folgende Zahlen : 0,4595 Substanz gaben 0,6375 CO_2 und 0,2865 HO.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

			Berechnet	Gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	38,09	37,71
13 „	Wasserstoff	13	6,87	6,92
13 „	Sauerstoff	104	55,04	55,37
	Atomgewicht	189	100,00	100,00.

Diese süfse Substanz ist demnach ein Kohlehydrat. Sie enthält bei 100° C. getrocknet ein Aequivalent Wasserstoff und Sauerstoff mehr, als der bei 100° C. getrocknete Traubenzucker. Der Geschmack ist viel intensiver süfs, als der des Traubenzuckers. Mit einer Lösung von Kupferoxyd in Kali erwärmt, entsteht augenblicklich die Reduction zu Kupferoxydul.

Wir wollen hier die Resultate anführen, welche uns die Analysen des reinen Aesculins gegeben haben. Das Material war zu jeder Analyse von einer andern Bereitung genommen worden :

I.	0,3285	Subst. gaben	0,6260	Kohlensäure	u. 0,1595	Wasser.
II.	0,3220	„ „	0,6145	„	„ 0,1530	„
III.	0,3035	„ „	0,5765	„	„ 0,1380	„
IV.	0,3155	„ „	0,1465	Wasser.		

Diefs giebt auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung :

			Berechnet	Gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	52,07	51,96	52,01	51,79	—
24 „	Wasserstoff	24	4,96	5,39	5,27	5,04	5,15
26 „	Sauerstoff	208	42,97	42,65	42,72	42,17	—
	Atomgewicht	484	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die Formel des Aesculins unterscheidet sich von der des Phloridzins nur im Sauerstoffgehalte :

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phloridzin.}} + O_6 = \underbrace{C_{42}H_{24}O_{26}}_{\text{Aesculin.}}$$

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Aesculins mit der des Aesculetins und der süfsen Substanz, die durch Spaltung desselben entstehen, so ergiebt sich folgender Zusammenhang :

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{26}}_{\text{Aesculin.}} = \underbrace{C_{18}H_4O_6}_{\text{Aesculetin.}} + 2\,[C_{12}H_{10}O_{10}]$$

Durch Aufnahme von 8 Aeq. Wasser entsteht

$$C_{18}H_4O_6 + 2\,HO \text{ und } 2\,[C_{12}H_{13}O_{13}].$$

Aesculetin im wasserfreien Zustande gedacht = $C_{18}H_4O_6$ läfst sich als Zimmtsäure (wasserfreie) betrachten, in der drei Aeq. Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl Aequivalente Sauerstoff vertreten sind :

$$\underbrace{C_{18}H_7O_3}_{\text{wasserfr. Zimmts.}} - H_3 + O_3 = \underbrace{C_{18}H_4O_6}_{\text{wasserfr. Aesculetin.}}$$

Nimmt das Aesculetin zwei Aequivalente Wasser auf, wie diefs bei der Darstellung des Bleisalzes in wässeriger Flüssigkeit der Fall ist, so hat es die Zusammensetzung der Moringerbsäure :

$$\underbrace{C_{18}H_6O_8}_{\text{Aesculetin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{18}H_8O_{10}}_{\text{Moringerbsäure,}}$$

mit welcher es die Eigenschaft gemein hat, durch Eisenchlorid grün gefärbt zu werden, mit Bleioxyd und mehreren anderen Basen gelbe Salze zu bilden.

Phloridzin zerfällt bekanntlich unter dem Einflusse von Säuren in Zucker und Phloretin.

Das Phloretin hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{14}O_{10}$. Das Amygdalin, welches in Pflanzen vorkömmt, die denen zunächst im System stehen, welche Phloridzin erzeugen, zerfällt in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl. In den Spiräaceen,

die den Amygdalin und Phloridzin producirenden Pflanzen so nahe stehen, ist salicylige Säure enthalten, oder kann wenigstens durch Destillation mit Wasser erhalten werden. Die salicylige Säure ist Bittermandelöl, zu dem 2 Aeq. Sauerstoff hinzugetreten sind :

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2\ O = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylige Säure.}}$$

Das Phloretin ist Bittermandelöl, das Kohlensäure und Wasser aufgenommen und deren Elemente gebunden hat, ohne Sauerstoff abzuscheiden :

$$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin.}} = \underbrace{2\ (C_{14}H_6O_2)}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2\ CO_2 + 2\ HO.$$

Das Aesculetin ist Bittermandelöl, das Kohlensäure aufgenommen hat unter Ausscheidung des vierten Theiles des Sauerstoffes derselben, oder was dasselbe ist, Bittermandelöl verbunden mit Oxalsäure :

$$\underbrace{C_{18}H_6O_8}_{\text{Aesculetin.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + \underbrace{2\ (C_2O_3)}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Das Saligenin enthält die Elemente des Bittermandelöls mehr denen von zwei Aequivalenten Wasser :

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2\ HO.$$

Das Salicin enthält Saligenin und ein Kohlehydrat = $C_{12}H_{10}O_{10}$. Das Populin enthält Saligenin, Benzoësäure, die mit der salicyligen Säure gleiche Zusammensetzung hat, mit einem Kohlehydrat gepaart :

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{16}}_{\text{Populin.}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Kohlehydrat.}}$$

Es zerfällt nach Piria in Zucker, Saligenin und Benzoësäure unter Aufnahme von vier Aequivalenten Wasser.

Von diesem Standpunkte aus stehen Salicin, Populin, Amygdalin, Phloridzin und Aesculin in einem äufserst innigen Zusammenhange.

Trommsdorff stellte für das Aesculin die Formel $C_{16}H_9O_{10}$ auf, oder was dasselbe ist $C_{32}H_{18}O_{20}$. Die procentische Zusammensetzung, die dieser Formel entspricht, ist nahezu dieselbe, welche die von uns aufgestellte Formel $C_{42}H_{24}O_{26}$ verlangt.

	Berechnet		Berechnet
C_{32}	51,89	C_{42}	52,07
H_{18}	4,86	H_{24}	4,96
O_{20}	43,25	O_{26}	42,97
	100,00		100,00.

Der Kohlenstoff ist nach unserer Formel um 0,18 pC. höher, der Wasserstoff um 0,1 pC. gröfser, als der von Trommsdorff berechnete. Er fand im Mittel seiner Analysen etwas mehr Kohlenstoff, als seiner Formel entspricht, und sein Wasserstoff stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

Die Formel von Trommsdorff als der richtige Ausdruck der Zusammensetzung des Aesculin betrachtet, würde die Spaltung im Aesculetin und Kohlehydrat auf folgende Art vor sich gehen :

$$\underbrace{C_{32}H_{18}O_{20}}_{\text{Aesculin.}} = \underbrace{C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Kohlehydrat.}} + \underbrace{C_{20}H_7O_9}_{\text{Aesculetin.}}$$

Auf diese Weise würde das Aesculin in nahe Uebereinstimmung mit dem von Kawalier in unserem Laboratorium untersuchten Arbutin aus *Arctostaphylos uva ursi* gebracht werden.

Bei 100° C. getrocknetes Arbutin $= C_{32}H_{22}O_{19}$. Es zerfällt durch Emulsin in $\underbrace{C_{20}H_{10}O_7}_{\text{Arctuvin}}$ und $\underbrace{C_{12}H_{14}O_{14}}_{\text{Traubenzucker}}$ unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser.

Das Arctuvin $C_{20}H_{10}O_7$ unterschiede sich von dem Aesculetin $= C_{20}H_7O_9$ durch 3 H die es mehr, und 2 O die es weniger enthielte als das Aesculetin nach dieser Formel.

Das Aesculetin könnte als ein dem Terpentinöl analoger Körper angesehen werden, in dem 9 Aeq. Wasserstoff durch eben so viele Aequivalente Sauerstoff ersetzt wären:

$$\underbrace{C_{20}H_7O_9}_{\text{Aesculetin.}} = C_{20}H_{16} - 9\,H + 9\,O.$$

Die Formel $C_{20}H_7O_9$ verlangt aber einen Kohlen- und Wasserstoffgehalt, der mit den Analysen des Aesculetins nicht wohl stimmt:

		Berechnet
C	20	60,30
H	7	3,52
O	9	36,18
		100,00.

Es wurden aber 60,51 — 60,73 — 60,78 pC. Kohle und 3,62 — 3,51 — 3,47 pC. Wasserstoff gefunden, also mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff, als der Formel entspricht.

Dies hat uns veranlafst, die Formel von Trommsdorff durch eine andere zu ersetzen, mit der auch die durch Spaltung des Aesculins hervorgehende Menge von Aesculetin und Zucker besser übereinstimmt.

Die Einwirkung des Emulsins auf das Aesculin und einige andere Punkte werden in einer nächstfolgenden Publication erörtert werden.

II. Fraxinin.

In der Rinde von *Fraxinus excelsior* entdeckte Keller eine krystallinische Substanz, die er für ein Alkaloïd hielt. Buchner legte dieser Substanz den Namen Fraxinin bei. Man erhielt diese Substanz durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Fällen des Decoctes mit Bleiessig, Filtriren, Entfernen des Bleies durch Schwefelwasserstoff, Abfiltriren vom Schwefelblei und Verdunsten der Flüssigkeit, wobei das Fraxinin in Prismen von bitterem Geschmack auskrystallisirte.

Um diese Substanz zur Untersuchung darzustellen, wurde Eschenrinde mit Wasser aufgekocht, das Decoct mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag durch Filtriren entfernt, die filtrirte Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei durch ein Filter getrennt und die Flüssigkeit eingedampft. Es blieb ein bitteres, braungelbes Extract, in dem sich nadelförmige Krystalle zeigten. Da diese von der Mutterlauge mechanisch nicht wohl zu trennen waren, wurde das Extract mit kochendem Alkohol behandelt, der die Krystalle löste, von den übrigen Bestandtheilen aber wenig aufnahm und sich dadurch weingelb färbte. Durch Verdunsten des Alkoholauszuges erhielt man schwach bittere Krystalle, die in Weingeist gelöst mit Thierkohle behandelt wurden. Auf diese Art erhielt man vollkommen farblose Krystalle einer Substanz, die in ihrem Geschmack und allen Eigenschaften mit dem Mannit die gröfste Aehnlichkeit besafs. Eine Analyse bestätigte, dafs dieser Körper wirklich Mannit war :

0,3340 Substanz gaben 0,4825 Kohlensäure und 0,230 Wasser.

Diefs entspricht der Zusammensetzung des Mannazuckers :

			Berechnet	Gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	36	39,55	39,38
7 „	Wasserstoff	7	7,69	7,64
6 „	Sauerstoff	48	52,76	52,98
	Atomgewicht	91	100,00	100,00.

			Berechnet	Gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	39,66	39,38
9 „	Wasserstoff	9	7,43	7,64
8 „	Sauerstoff	64	52,91	52,98
	Atomgewicht	121	100,00	100,00.

Das Fraxinin von Keller kömmt also entweder nicht zu jederzeit in der Rinde von *Fraxinus excelsior* vor, oder wird

auf diese Weise überhaupt nicht krystallisirt erhalten. Dafs ein Bitterstoff in der Rinde enthalten ist, ist gewifs, ob er aber in Krystallen zu erhalten sey, müssen fortgesetzte Beobachtungen zeigen.

Wir werden in Kurzem die Resultate der Untersuchung einiger anderer Bitterstoffe vorlegen.

Nachschrift zu der Untersuchung über Aesculin;

von *Fr. Rochleder.*

Wir kennen gegenwärtig folgende Körper, die sich in Berührung mit Emulsin oder verdünnten Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur in ein Kohlehydrat und ein oder zwei andere Producte spalten.

I. Gruppe.

Amygdalin . . . . Spaltet sich durch Einwirkung von Emulsin nach Wöhler und Liebig in Blausäure, Bittermandelöl und Traubenzucker.

Salicin . . . . . Spaltet sich nach Piria unter Einwirkung von Emulsin in Saligenin und Traubenzucker.

Phloridzin . . . . Spaltet sich nach Stafs unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure und Wärme in Phloretin und Traubenzucker.

Rhodeoretinsäure . . Spaltet sich nach Kaiser durch Einwirkung von Salzsäure in Rhodeoretinol und Traubenzucker. Spaltet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure (ver-

dünnter) bei erhöhter Temperatur, so wie durch Berührung mit Emulsin in Rhodeoretinolsäure und Traubenzucker, nach Mayer.

Ruberythrinsäure . . Spaltet sich durch Einwirkung von Mineralsäuren, nicht durch Emulsin in Alizarin u. Traubenzucker (Rochleder).

Arbutin . . . . . Spaltet sich durch Einwirkung von Emulsin nach Kawalier in Arctuyin und Traubenzucker.

Populin . . . . . Spaltet sich nach Piria durch Einwirkung von Alkalien in Benzoësäure und Salicin, verändert sich nicht durch Synaptase.

Aesculin . . . . . Spaltet sich durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur in Aesculetin und Zucker (Rochleder und R. Schwarz).

II. Gruppe.

Caïncasäure . . . Spaltet sich durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur in Chinovasäure und Zucker (Rochleder und Hlasiwetz).

Chinovagerbsäure . . Spaltet sich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur in Chinovaroth und Zucker (Hlasiwetz).

Galläpfelgerbsäure . Spaltet sich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur in Gallussäure u. Zucker (Strecker).

Die in der ersten Gruppe zusammengestellten Körper unterscheiden sich von den Gliedern der zweiten Gruppe

dadurch, dafs sie entweder ganz indifferent sind, wie Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Arbutin, Populin und Aesculin, oder äufserst schwach saure Eigenschaften besitzen, wie die Ruberythrinsäure. Nur die Rhodeoretinsäure besitzt deutlicher ausgesprochen die Natur einer Säure. Alle diese Körper lassen entweder ihr Atomgewicht durch Verbindungen mit Basen nicht bestimmen, oder wenn es bestimmbar ist, ist es sehr hoch und entspricht den für diese Körper angenommenen Formeln.

Anders verhält es sich mit den Gliedern der zweiten Gruppe, deren Atomgewicht sich bestimmen läfst. Aus den Analysen der Salze dieser Säuren läfst sich ihr Atomgewicht ableiten.

Die Glieder der ersten Gruppe enthalten also ein Kohlehydrat, das 12 Aeq. Kohlenstoff, und Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten erhält. Unter Aufnahme von Wasser tritt es als Zucker aus. Man kann diese Körper mit Laurent mit dem Namen Glucosamide bezeichnen.

Die Körper der zweiten Gruppe enthalten vermöge ihrer Zusammensetzung kein Kohlehydrat mit 12 Aeq. Kohlenstoff. Ihr Atomgewicht müfste sonst ein wenigstens doppelt oder dreifach so hohes seyn, als es durch ihre Salze angezeigt wird. Niemand ist es in den Sinn gekommen die Formel des Alkohols zu verfünffachen und $C_{20}H_{30}O_{10}$ zu schreiben, weil beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein erhitztes Rohr Naphtalin entsteht, das 20 Aeq. Kohle enthält. Dadurch, dafs diese Säuren unter Umständen ein Kohlehydrat mit 12 Aeq. Kohle liefern, ist demnach noch lange nicht bewiesen, dafs sie ein solches fertig gebildet enthalten.

Das Kartoffelfuselöl mit Schwefelsäure behandelt giebt $C_{40}H_{40}$, dessenungeachtet hat es die Formel $C_{10}H_{12}O_2$ und nicht $C_{40}H_{48}O_8$.

Warum diese Säuren, und wahrscheinlich noch mehrere andere unter Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur Zucker liefern, viele andere Säuren nicht, ist unbekannt und kann durch Willkür in der Aenderung der Formeln nicht erklärt werden. Es ist eben so unbekannt, warum bei der trockenen Destillation viele Substanzen ein dem Zucker procentisch gleich zusammengesetztes Product, das Essigsäurehydrat, liefern, während andere ähnliche Körper keine Spur davon unter denselben Verhältnissen geben.

Wenn man auf diese gedachten Säuren, ausgehend von der Annahme, dafs sie ein Kohlehydrat mit 12 Aeq. Kohle enthalten, neue Formeln berechnet, wie diefs Strecker bei der Gerbsäure gethan hat, so wird man in Zukunft für jede solche Säure zwei Formeln haben, eine von ihren Salzen, eine zweite von ihren Zersetzungsproducten abgeleitete, die sich nicht auf einander zurückführen lassen. Ob damit etwas gewonnen ist, wage ich zu bezweifeln.

Ich kann nicht umhin, hier auf eine von Laurent gemachte Zusammenstellung der erwähnten Glucosamide und mehrerer Gerbsäuren die Aufmerksamkeit zu lenken.

Die Zusammensetzung von mehreren Gerbsäuren war nicht vereinbar mit den Ansichten von Laurent. Er berechnete daher neue Formeln für mehrere derselben.

Laurent behauptet, dafs alle der Gallussäure ähnlichen Säuren wie diese 5 Aeq. Sauerstoff enthalten müfsten, und alle der Galläpfelgerbsäure entsprechenden wie diese 26 Aeq. Sauerstoff (nach der Formel der Galläpfelgerbsäure von Laurent).

Nachdem ich in den letzten Jahren mit mehreren Säuren, die man Gerbstoffe zu nennen pflegte, bekannt geworden war, und sah, dafs sie so, wie alle andern bekannt gewordenen Säuren dieser Art entweder nach der Formel $C_{14}H_8O_n$ zusammengesetzt waren, oder der Formel $C_{14}H_6O_n$ entsprachen,

oder $C_{18}H_8O_n$ waren, welche letzteren sehr leicht eine Säure von der Formel $C_{14}H_7O_n$ oder $C_{14}H_6O_n$ liefern, so glaubte ich, dafs in diesem gleichgrofsen Kohlegehalt und nahezu gleichgrofsem Wasserstoffgehalt die Aehnlichkeit dieser Säuren begründet wäre, so wie ich die Aehnlichkeit von Kali und Natron in der Aehnlichkeit von Kalium und Natrium und die Verschiedenheit von Manganoxydul und Quecksilberoxyd in der Verschiedenheit des Mangans vom Quecksilber gegründet glaubte.

Laurent stellt nun als Grund der Aehnlichkeit den gleichgrofsen Sauerstoffgehalt auf, und macht es dadurch ganz unbegreiflich, warum Indigo, Alkohol, Bleisuperoxyd und Bittermandelöl so unähnliche Körper sind, da sie doch alle 2 Aeq. Sauerstoff enthalten, oder soll vielleicht künftighin Alkohol $= C_8H_9O_2$, Bittermandelöl $C_{28}H_{12}O_4$ und Bleisuperoxyd Pb_2O_4 geschrieben werden?

Es ist möglich, dafs die Formeln aller Gerbsäuren, wie sie von Liebig, Pelouze und Andern aufgestellt wurden, unrichtig sind. Die Formeln, die ich für die Gerbsäuren gegeben habe, mögen falsch seyn, das will ich dem Herrn Laurent zugeben, denn Niemand ist unfehlbar, und die Gerbsäuren sind schwierig zu untersuchen. Jedermann wird sich Dem verpflichtet fühlen, der diese Irrthümer durch gewissenhafte Untersuchungen aufdeckt und bessere Formeln an die Stelle der irrigen setzt, dafs aber mit der Anwendung des Ein Mal Eins, wie es Laurent handhabt, ohne experimentelle Grundlage Nichts gethan sey in der Wissenschaft und für dieselbe, darüber kann kein Zweifel seyn.

Ueber den Kaffee als Getränk in chemisch-physiologischer Hinsicht;

von Dr. *Julius Lehmann.*

Von der Zeit an, wo der Kaffee als Genufsmittel eine so grofse Bedeutung im socialen Leben erlangte, lenkte er das allgemeine Interesse vieler Forscher auf sich, die sich dann veranlafst fühlten, über die Wirkungsweise desselben theils blofse Hypothesen aufzustellen, theils ihre Ansichten darüber durch analytische Belege zu bekräftigen.

Payen suchte noch vor wenig Jahren den Werth des Kaffeeabsudes für die Ernährung in dessen Stickstoffgehalt darzuthun; er ging dabei wahrscheinlich von dem Gesichtspunkte aus, dafs der Stickstoff einer Substanz der Mafsstab ihres Ernährungsvermögens sey. Seitdem man aber weifs, dafs die Bestimmung des Stickstoffes in dieser Hinsicht nur dann mafsgebend ist, wenn letzterer in Form von Proteïnsubstanzen vorhanden ist, und dafs die im Kaffee befindliche Proteïnsubstanz, das Legumin, nur in höchst geringen Mengen in das Absud mit übergeht, und daher der meiste Stickstoff desselben von Caffeïn herrührt, so ist man genöthigt, diese Ansicht fallen zu lassen und sich auf eine andere Art eine Erklärungsweise zu suchen.

Böcker wendete nun später, um die Wirkungsweise des Kaffees zu erklären, seine Aufmerksamkeit dem nach Genufs von Kaffee ausgeschiedenen Harn zu, und fand, dafs die Harnstoffausscheidung dadurch vermindert werde.

Lehmann hingegen, der sich von der Reaction des Caffeïns auf den Organismus überzeugen wollte, erhielt gerade ein vollkommen entgegengesetztes Resultat, nämlich eine bedeutend vermehrte Harnstoffausscheidung.

Je mehr sich nun die Resultate von Untersuchungen irgend eines Gegenstandes widersprechen, desto mehr mufs man sich zu neuen Forschungen darüber hingezogen fühlen, um endlich durch Thatsachen, die aus genauen und vielseitigen Prüfungen hervorgegangen sind, die Wahrheit an das Licht führen zu helfen.

Der Mangel an Genauigkeit und Ausdauer, an vorausgeschickter Beseitigung ganz besonderer Verhältnisse und Schwierigkeiten bei gewissen Untersuchungen war wohl häufig der Grund falscher Resultate, die uns dann eben so falsche Ansichten über Gegenstände aufdrängten, oder richtige wieder verdunkelten. Auf diese Weise mögen wohl auch die ganz verschiedenen Ansichten über die eigenthümliche Wirkungsweise des Kaffees auf den Organismus entstanden seyn, und wir befinden uns daher über eine Substanz noch vollkommen im Unklaren, die von so ungeheurem Einflufs auf eine zufrieden gestellte Existenz der vielen Millionen von Menschen ist, bei denen das Schicksal den Mangel desjenigen Stoffes eintreten liefs, durch dessen Austausch sie sich nur allein in den Stand einer vollkommen normalen Lebensweise hätten setzen können.

Verschiedene Beobachtungen, hauptsächlich aber die bedeutende Consumtion des Kaffees, sowie der instinctmäfsige Genufs desselben gerade von der armen Bevölkerung, von denen die Meisten nicht im Stande sind, ihrem Körper vorzüglich im Verhältnifs zu ihren Kraftäufserungen eine hinreichende Quantität plastischer Nahrungsmittel, die der Körper zu seiner ungehinderten Existenz nöthig hat, zu reichen, führten mich ebenfalls zu der Ansicht, dafs wahrscheinlich der Kaffee durch eine Verlangsamung des Stoffwechsels eine eigentlich für den Körper ungenügende Nahrung genügend zu machen im Stande sey.

Bei vorliegender Arbeit hatte ich mir daher zur Aufgabe gestellt, durch anhaltende und genaue Untersuchung die Wirkungsweise des Kaffeeabsudes auf den Organismus, im Allgemeinen aber hauptsächlich diejenige, welche er auf den Stoffwechsel ausübt, zu studiren, und dann näher auf die beiden characteristischen Bestandtheile des Kaffeeabsudes, das Caffeïn und das empyreumatische Oel einzugehen, um dadurch zu erforschen, welchem dieser beiden Stoffe die oder jene Wirkung des Kaffeeabsudes zukommt.

Da nun für die Lehre vom Stoffwechsel eines Individuums nichts mafsgebender ist, als genaue Untersuchungen des in einer gewissen Zeit gelassenen Harns, so beschränkte ich mich auch hauptsächlich bei dieser Arbeit darauf.

Jedoch bei derartigen Untersuchungen ist es durchaus nicht hinreichend, wenn, wie es nur zu häufig geschieht, dem Individuum, während es seine gewöhnliche Lebensweise fortführt, die Substanzen gereicht werden, dann die Constitution des Harns festgestellt und diese Operation vielleicht nur zwei- oder dreimal oder an mehreren Individuen nur einmal angestellt wird.

Denn wenn man bedenkt, dafs schon bedeutende Differenzen in den quantitativen Verhältnissen der Harnbestandtheile durch geringe physiologische Bedingungen hervorgerufen werden, wie z. B. hauptsächlich durch die Quantität und Qualität der Nahrungsmittel, sowie auch durch verschiedene körperliche Anstrengungen, Gemüthsbewegungen etc., so wird man leicht einsehen, dafs es bei der Prüfung einer Substanz auf den Stoffwechsel des Körpers das erste Bedürfnifs ist, eine constante, vollkommen gleichmäfsige Diät, und eine, soweit es thunlich ist, geregelte Lebensweise in jeder Beziehung während der ganzen Zeit der Untersuchung dem Individuum gesetzmäfsig zu machen. Hierbei ist aber noch besonders dafür Sorge zu tragen, mehrere Individuen

der Untersuchung zu unterwerfen und nicht etwa, wenn nach dem ersten, zweiten oder dritten Tage der Eingabe der Substanz keine deutlich hervortretende Reaction zum Vorschein kommt, die Untersuchung schon einzustellen und daraus zu folgern, dafs die Substanz in der oder jener Beziehung keine Wirkung ausübe. Denn nur zu häufig fand ich, dafs dieselbe erst nach mehreren Tagen deutlich zum Vorschein kam. War sie dann eingetreten, so fuhr ich so lange mit der Untersuchung fort, bis ich durch mehrere gleichmäfsige Resultate die Wirkungsweise mit Sicherheit constatiren konnte.

Gelingt es nun, zu derartigen Arbeiten gerade solche Individuen zu erlangen, welche sich den nöthigen Anforderungen streng unterziehen, eine wochenlang gleichmäfsige Diät fortzuführen im Stande sind, und so wenig wie möglich während der Untersuchungsperiode extravagiren, so ist damit schon eine grofse Schwierigkeit beseitigt und es können dann hauptsächlich nur noch pathologische Verhältnisse seyn, welche den Untersuchungen sehr störend in den Weg treten. Ausdauer, Genauigkeit und Vielseitigkeit in denselben sind die Bedingungen, welche derartige Arbeiten gelingen lassen können.

Um nun die Wirkungsweise der Kaffeeabkochung und seiner einzelnen Bestandtheile auf den Stoffwechsel kennen zu lernen, bestimmte ich stets die in 24 Stunden gelassene, sorgfältig gesammelte Menge Harns, und hielt es für hinreichend, die drei wichtigsten Ausscheidungsproducte in demselben: den Harnstoff, das Chlornatrium und die Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen.

Die Methoden, welche ich dazu anwandte, sind die von Liebig angegebenen, durch welche der Harn erst zur vollen Bedeutung gelangen dürfte, weil sie allein dem Arzt und Chemiker möglich machen, nicht nur in äufserst kurzer Zeit grofse Reihen von Untersuchungen durch höchst einfache

Manipulationen zu bewerkstelligen, sondern weil sie auch den bedeutenden Vorzug besitzen, vorzüglich bei vergleichenden Analysen fortwährend genaue Resultate zu liefern, die wir nach den ältern Methoden trotz des sehr grofsen Zeitaufwandes nicht immer im Stande waren zu erreichen.

Die Methode, das Chlornatrium und den Harnstoff im Harn zu bestimmen, beruht auf Folgendem :

Wenn man eine noch so verdünnte Lösung von Harnstoff mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, so erhält man augenblicklich einen weifsen, flockigen, käsigen Niederschlag, der aber bald krystallinisch wird. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von salpetersaurem Harnstoff mit Quecksilberoxyd und zwar $\overset{+}{U}rNO_5 + 4\,HgO$. Es wird also salpetersaures Quecksilberoxyd durch Harnstoff gefällt, nicht aber das Quecksilberchlorid. Enthält daher eine Flüssigkeit neben Harnstoff zugleich auch Chlornatrium, so kann auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd der weifse Niederschlag von Harnstoff nicht sogleich erfolgen, bevor sich nicht alles in der Flüssigkeit anwesende Chlornatrium mit dem salpetersauren Quecksilberoxyd zu salpetersaurem Natron und Quecksilberchlorid umgesetzt hat; fügt man mehr von dem salpetersauren Quecksilberoxyd zur Flüssigkeit, so entsteht dann der Niederschlag von $\overset{+}{U}rNO_5 + 4\,HgO$. Sobald sich also durch mehr Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd eine Trübung in der Flüssigkeit zeigt, ist alles Chlornatrium mit dem salpetersauren Quecksilberoxyd umgesetzt. Hierauf gründet sich nun die Bestimmung des Kochsalzes im Harn, welche also im Wesentlichen darin besteht, dafs man zu dem zu untersuchenden Harn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd von bekanntem Gehalte bringt und sich bemerkt, wie viel man davon verbraucht, bis die bleibende Trübung eintritt. Die verbrauchte

Quantität der salpetersauren Quecksilberoxydlösung giebt den Anhaltspunkt zur Bestimmung des Gehaltes der Flüssigkeit an Chlornatrium.

Bestimmung des Harnstoffs.

Wie oben gesagt, erfolgt ein Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Harnstoff salpetersaures Quecksilberoxyd setzt, welcher auf 1 Atom $\overset{+}{Ur}NO_5$ 4 Atome HgO enthält. Kennt man nun den Quecksilbergehalt der zugesetzten Lösung genau, und weifs man die Grenze, wo genug von derselben zugesetzt ist, so dafs aller Harnstoff gefällt ist, so läfst sich daraus der Harnstoffgehalt bestimmen. Einen geringen Ueberschufs von zugesetztem salpetersaurem Quecksilberoxyd zu der zu untersuchenden Flüssigkeit kennt man an dem gelben Niederschlag, den dieselbe auf einem Uhrglas mit einer Lösung von kohlensaurem Natron giebt. Es ist also das erste Erscheinen dieses gelben Niederschlags mit kohlensaurem Natron ein sicheres Zeichen, dafs aller Harnstoff vollkommen gefällt ist.

Da nun phosphorsaure Salze mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ebenfalls einen weifsen Niederschlag geben, so würde defshalb ihre Anwesenheit in der zu untersuchenden Flüssigkeit eine bedeutende Fehlerquelle abgeben, wefshalb sie immer vor der Titrirung des Chlornatriums und Harnstoffs entfernt werden müssen. Man mifst sich zu diesem Behufe 2 Vol. des Harns ab und setzt dazu 1 Vol. einer Mischung von einer kaltgesättigten Lösung salpetersauren Baryts und Barytwassers; hierdurch werden die phosphorsauren Salze ausgefällt; man filtrirt und im Filtrat wird auf die angegebene Weise der Kochsalz- und Harnstoffgehalt bestimmt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wendete ich die ebenfalls von Liebig angegebene Methode an *).

---

*) Diese Annalen LXXVIII, 150.

Von den Untersuchungen, welche ich an zwei männlichen Individuen, G. M. und H. S. anstellte, war es bei den zunächst folgenden meine Aufgabe, das normale Mittel derjenigen Quantität des in 24 Stunden gelassenen *Harns* und des darin befindlichen *Harnstoffs*, *Chlornatriums* und der *Phosphorsäure* festzustellen, welche bei einer weiter unten angeführten Diät *ohne Genufs von Kaffee* ausgeschieden worden. Ich setzte bei dieser Diät die Untersuchung so lange fort, bis sich mehrere Tage nach einander die quantitativen Verhältnisse der drei Ausscheidungsproducte ziemlich gleich blieben.

G. M., 32 Jahr alt, von sehr gesunder Constitution und 102 Pfund Körpergewicht. — Seine Ernährungsweise war in den letzten Jahren eine der ärmeren Bevölkerung entsprechende, die meist aus Brod, Kartoffeln, vielem Kaffee, Butter, manchmal Käse, seltener nur aus Fleisch bestand; seine tägliche Beschäftigung, sowie seine ganze Lebensweise waren im Allgemeinen schon sehr geregelt, so dafs er sich ganz gut zu derartigen Untersuchungen eignete.

Während der ganzen Untersuchungsperiode versetzte ich seine Diät in einen ganz gleichmäfsigen Zustand, indem ich ihm täglich dieselbe Qualität und Quantität an festen und flüssigen Nahrungsmitteln reichte. Des Morgens erhielt er 8 Loth Weifsbrod mit Butter, des Mittags 12 Loth Fleisch als Beefsteak mit 8 Loth in Wasser gekochtem Reifs und eben so viel Brod, des Abends 24 Loth Brod mit Butter. An flüssigen Nahrungsmitteln nahm er während des Tages 5 bis 6 Gläser Wasser, des Abends 2 kleine Gläser einfaches Bier zu sich.

Der Mann hielt diese Diät viele Wochen so aus, stets mit der Versicherung, dafs er im ganzen Jahre alle Tage so fort leben könnte, ohne dieser Nahrung überdrüssig zu werden. Die Quantitäten der festen Ausscheidungsproducte sind bei allen Untersuchungen in Grammen bestimmt.

Resultate der Untersuchung ohne Kaffeegenufs.

Datum	Cub. Cent. Urin	Reaction	Besondere Eigenschaften	Phosphorsäure	Chlornatrium	Harnstoff
Mai						
19.	1030	sauer	klar, weingelb	3,166	8,389	22,906
20.	1130	alkalisch	trübe, starker Bodensatz	3,112	9,591	23,131
21.	2020	alkalisch	trübe, starker Bodensatz	3,732	11,448	23,664
22.	1808	alkalisch	trübe, starker Bodensatz	3,644	13,328	25,229
23.	2010	alkalisch	trübe, starker Bodensatz	4,578	9,158	26,300
24.	1695	alkalisch	trübe, starker Bodensatz	3,898	8,051	24,860
25.	1284	sauer	klar, weingelb	3,842	9,714	24,598
26.	1376	sauer	klar, weingelb	4,423	9,420	25,282
27.	1856	sauer	klar, weingelb	5,796	12,341	25,096
28.	1458	sauer	klar, weingelb	4,238	9,429	27,360
29.	1532	sauer	„ „	4,156	8,892	26,250
30.	1453	sauer	„ „	3,998	9,245	26,975
31.	1312	sauer	„ „	4,098	10,001	27,991
Juni						
1.	1465	sauer	„ „	4,210	9,251	27,584
	7220			20,700	46,818	136,160

H. S., 28 Jahre alt, von gesunder Constitution und 141 Pfund Körpergewicht, war an ziemlich kräftige Nahrungsmittel, aber ebenfalls an einen täglichen Genufs von Kaffee gewöhnt.

Während der Untersuchung wurde seine Diät, überhaupt seine ganze Lebensweise, wie bei Ersterem geregelt, nur mit dem Unterschied, dafs er des Mittags 15 Loth Fleisch erhielt.

Resultate der Untersuchungen ohne Kaffeegenufs.

Datum	Cub. Cent. Urin	Reaction	Besondere Eigenschaften	Phosphorsäure	Chlornatrium	Harnstoff
Mai						
19.	1632	sauer	klar, weingelb	3,210	7,246	25,016
20.	1921	sauer	„ „	3,405	8,351	24,251
21.	1750	alkalisch	trübe	3,756	9,462	26,343
22.	2187	alkalisch	„	4,202	8,444	26,584
23.	1841	sauer	klar, weingelb	3,991	8,346	28,414
24.	1430	sauer	„ „	4,223	10,541	26,992
25.	1579	sauer	„ „	4,159	11,201	29,101
26.	1612	sauer	„ „	4,371	9,414	29,425
27.	1699	sauer	„ „	4,500	10,001	31,587
28.	1599	sauer	„ „	3,899	9,870	31,110
29.	1674	sauer	„ „	4,643	9,573	30,984
30.	1656	sauer	„ „	4,574	10,052	31,558
31.	1549	sauer	„ „	4,489	9,831	31,251
	8177			22,105	49,327	156,490

Die störenden Wirkungen, welche die ganz veränderte Diät, hauptsächlich wohl die Entziehung des Kaffees auf den Organismus hervorgerufen hatte, und welche sich bei beiden Individuen mehr oder weniger durch ein Gefühl von Nüchternheit und Schwäche kund that, zeigten sich auch in dem in den ersten Tagen gelassenen trüben, alkalisch reagirenden Harn.

Am stärksten trat die störende Wirkung bei G. M. hervor. Erst nachdem sich der Organismus an diese Lebensweise gewöhnt zu haben schien, wurde der Urin wieder vollkommen normal und das nüchterne Gefühl verminderte sich bei Beiden, ohne jedoch bei dieser Diät gänzlich zu verschwinden.

Das Mittel für die Quantitäten der Auscheidungsstoffe bestimmte ich bei diesen, sowie bei den folgenden Untersuchungen allemal erst aus den Resultaten, die ich erhielt, nachdem der Organismus wieder in seinen normalen Zustand zurückgekehrt war und die bedeutenden Schwankungen in den quantitativen Verhältnissen des Harns aufgehört hatten.

Es betrug bei:

G. M. pro Tag 1444 CC. Urin, 4,140 PO_5 9,363 NaCl 27,232 $\overset{+}{Ur}$

H. S. pro Tag 1635 CC. Urin, 4,421 PO_5 9,865 NaCl 31,298 $\overset{+}{Ur}$

Um nun zuerst die Einwirkungen der Kaffeeabkochung auf den Stoffwechsel im Körper kennen zu lernen, erhielten diese beiden Individuen vollständig dieselbe Diät fort, nur mit dem Unterschied, dafs sie hier anstatt der zwei Gläser Wasser des Morgens und zwei Gläser nach dem Mittagsessen Kaffeeabsud (jede Portion aus 1½ Loth Bohnen bereitet) zu trinken bekamen.

Vom ersten Tage dieser Diät an verschwand bei Beiden das Gefühl fortwährender Nüchternheit vollkommen; sie waren aufgeheitert und zur Arbeit wohl disponirt. Der Harn blieb dabei ganz normal.

Untersuchung des Harns von G. M. nach Kaffeegenufs.

Datum	Cub. Cent. Urin	Reaction	Besondere Eigenschaften	Phosphorsäure	Chlornatrium	Harnstoff
Juni						
3.	2102	sauer	weingelb, klar	4,113	12,755	26,181
4.	1480	"	" "	3,669	9,570	24,311
5.	1620	"	" "	3,822	8,380	25,185
6.	1500	"	" "	3,782	11,543	24,000
7.	1846	"	" "	3,876	11,201	24,113
8.	1520	"	" "	2,936	8,255	23,300
9.	1340	"	" "	2,673	6,932	21,440
10.	1620	"	" "	3,572	6,285	19,440
11.	1560	"	" "	3,439	8,070	21,360
12.	1520	"	" "	2,818	6,469	20,984
13.	1322	"	" "	3,024	7,001	20,251
	7362			15,526	34,757	103,475

Untersuchungen des Harns von H. S. nach Kaffeegenufs.

Datum	Cub. Cent. Urin	Reaction	Besondere Eigenschaften	Phosphorsäure	Chlornatrium	Harnstoff
Juni						
3.	1594	sauer	weingelb, klar	4,212	10,170	30,992
4.	1812	"	" "	4,010	11,285	26,285
5.	1789	"	" "	3,825	9,354	29,104
6.	1921	"	" "	3,154	8,411	27,243
7.	1934	"	" "	3,203	9,052	24,532
8.	2112	"	" "	3,025	8,515	22,001
9.	1946	"	" "	2,981	8,910	21,453
10.	1989	"	" "	2,899	9,102	22,211
11.	2002	"	" "	3,201	8,802	21,360
12.	1979	"	" "	2,912	8,769	21,415
	10028			15,018	44,098	108,440

Das Mittel von dem in 24 Stunden gelassenen Harn und seiner festen Bestandtheile betrug :

von G. M. : 1512 CC. Urin, 3,105 Phosphorsäure, 6,951 Chlornatrium, 20,695 $\overset{+}{\text{Ur}}$;

von H. S. : 2005 CC. Urin, 3,001 Phosphorsäure, 8,819 Chlornatrium, 21,888 $\overset{+}{\text{Ur}}$.

Aus diesen Resultaten ersieht man, dafs die Kaffeeabkochung bei beiden Individuen auf die quantitativen Verhältnisse der drei Hauptbestandtheile in den ersten Tagen der

Untersuchung nur geringen Einflufs hatte. Eine vollständige Wirkung spricht sich bei G. M. erst am 7. Tage und bei H. S. am 6. Tage der Untersuchung aus, und zwar auf die Weise, dafs sich die Quantität des Harns im Ganzen wohl vermehrt hat, aber dennoch eine bedeutende Verminderung der darin befindlichen drei festen Stoffe eingetreten ist. Demnach ist nicht mehr zu bezweifeln, dafs die Hauptwirkung des Kaffees auf den Organismus sich durch eine Verlangsamung des Stoffwechsels characterisirt *).

Um nun die andern Wirkungen des Kaffees deutlich hervortreten zu lassen, gab ich einem jeden der Individuen früh und Nachmittags jedesmal einen Absud aus 3 Loth Kaffeebohnen. Es stellte sich hierauf eine sehr vermehrte Herzthätigkeit, rascherer Puls, Aufgeregtheit, Schweifs, Angst und Schwindel ein, welchem später Hinfälligkeit und Schlaf, unruhig durch unangenehme und verwirrte Träume, folgten.

Bei G. M. traten die Symptome der Wirkung des Kaffees in einem viel stärkeren Grade, als bei H. S., hervor.

Bei den nächstfolgenden Untersuchungen, die ich anstellte, war es hauptsächlich meine Absicht, zu erforschen, welchem der beiden characteristischen Bestandtheile : ob dem Caffeïn, oder dem empyreumatischen Oel, diese oder jene eigenthümliche Wirkungsweise des Kaffeeabsudes zuzuschreiben sey, und von welchem dieser beiden hauptsächlich die den Stoffwechsel verlangsamende herrühre.

---

*) Wenn der Stoffwechsel durch den Kaffeegenufs verlangsamt wird, so würde bei gleicher Menge Nahrung das Körpergewicht zunehmen müssen, oder der Kaffee würde die Wirkung haben, dafs das Individuum mit dem Kaffee ein kleineres Verhältnifs von festen Nahrungsmitteln bedarf, als ohne denselben. Der Hr. Verfasser ist vielleicht geneigt, seine umsichtigen Versuche nach dieser Richtung hin, welche eine wichtige Frage umfafst, zu vervollständigen.

J. L.

Um nun zuerst die Wirkungsweise des Caffeïns kennen zu lernen, benutzte ich von Neuem den G. M. Ich versetzte ihn dazu vorher so lange in die Normaldiät zurück, bis die Quantitäten der drei Ausscheidungsproducte wieder so ziemlich ihren früheren Höhepunkt erreicht hatten, und gab ihm dann erst wie folgt die Gaben Caffeïn in Wasser gelöst früh und Nachmittags anstatt des Kaffeeabsudes ein.

Untersuchungen des Harns von G. M. nach Genufs von Caffeïn.

Datum	Cub. Cent. Urin	Reaction	Besondere Eigenschaften	Phosphorsäure	Chlornatrium	Harnstoff
Juni 20.	1650	sauer	weingelb, klar	4,013	8,690	26,413
21.	1980	»	» »	3,925	11,387	25,843
22.	2024	»	» »	3,742	9,376	25,264
23.	2120	»	» »	3,854	10,967	24,199
24.	1690	»	» »	3,821	8,557	24,231
25.	1889	»	» »	3,643	9,101	23,901
26.	2013	»	» »	3,756	9,561	24,023
	7712			15,074	38,186	96,354

Das Mittel für einen Tag:

1928 CC. Urin, 3,768 Phosphorsäure, 9,546 Chlornatrium, 24,088 Harnstoff.

Bei der Entziehung des Kaffeegenusses, also bei der normalen Diät, trat bei G. M., wie früher, das nüchterne Gefühl wieder ein und verschwand nur unvollständig bei der Einnahme von Caffeïn.

Die Quantitäten der drei Hauptbestandtheile, welche nach einigen Tagen wieder den früheren Höhepunkt bei der Normaldiät erreicht hatten, verminderten sich durch die Einnahme des Caffeïns von Neuem, jedoch nicht in dem Mafse, wie durch das Kaffeeabsud. Man konnte daraus schliefsen, dafs noch ein Bestandtheil im Kaffee seyn müsse, der den Stoffwechsel im Körper verlangsamt.

Andere Wirkungen auf den Organismus von dem täglichen Genuſs der 4 Gran Caffeïn wurden auſser einer etwas vermehrten Herzthätigkeit nicht wahrgenommen. Ich gab daher dem G. M. am letzten Tage 8 Gran davon, und diese verursachten dann frequenteren Puls, starke Herzthätigkeit, Zittern, fortwährenden Drang zum Uriniren, wobei immer nur sehr geringe Quantitäten an Harn gelassen werden konnten. Zu gleicher Zeit trat eine sehr erregte Phantasie ein, später Verwirrung der Gedanken, Visionen und überhaupt ein eigenthümlich berauschter Zustand, dem ein sehr fester Schlaf folgte. Zur Bestätigung der Wirkungsweise des Caffeïns auf den Stoffwechsel reichte ich noch einem anderen Individuum bei gleichmäſsiger Diät 6 Gran desselben täglich, und erhielt folgende Resultate :

L. B., bei einer Diät *ohne* Caffeïn = 1200 CC. Urin, 7,790 Chlornatrium, 3,910 Phosphorsäure, 25,150 $\overset{+}{U}$r.

L. B., bei einer Diät *mit* Caffeïn = 1340 CC. Urin, 6,890 Chlornatrium, 3,705 Phosphorsäure, 22,230 $\overset{+}{U}$r.

Ich setzte die Untersuchung 8 Tage aus und begann sie dann von Neuem.

Bei einer Diät *ohne* Caffeïn = 1250 CC. Urin, 6,980 Chlornatrium, 3,855 Phosphorsäure, 25,010 $\overset{+}{U}$r.

Bei einer Diät *mit* Caffeïn = 1276 CC. Urin, 6,790 Chlornatrium, 3,690 Phosphorsäure, 20,800 $\overset{+}{U}$r.

Aus den oben angestellten Untersuchungen geht wohl mit ziemlicher Sicherheit hervor, daſs das Caffeïn den Stoffwechsel nicht *beschleunigt*, wohl aber *verlangsamt*.

(Der Schluſs dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber einen neuen gelben Farbstoff in der Faulbaum-Wurzelrinde;

von Prof. *L. A. Buchner* *).

Ich erlaube mir, der k. Academie eine vorläufige Mittheilung über einen von mir in der Wurzelrinde von *Rhamnus Frangula* entdeckten gelben und flüchtigen Farbstoff zu machen.

Bei der Besichtigung der im pharmakognostischen Kabinet unserer Universität längere Zeit aufbewahrten Wurzelrinde genannten Baumes habe ich nämlich die Beobachtung gemacht, dafs das anfangs weifse Papier, worin diese Rinde eingewickelt war, nach einiger Zeit eine deutlich gelbe Farbe angenommen hatte. Als ich der Ursache dieser Veränderung nachforschte, bemerkte ich, dafs die innere Fläche der genannten Rinde mit einer Menge prächtiger, goldgelber und seideartig glänzender Kryställchen, die man besonders gut mit dem Vergröfserungsglase wahrnehmen konnte, und welche auf frisch getrockneter Rinde fehlen, bedeckt war.

Diese Kryställchen rühren, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, von einem in der Wurzelrinde vorhandenen flüchtigen Farbstoff her, welcher, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zum Theil verflüchtigend, mit der Zeit heraussublimirt und auf der Oberfläche der Rinde zu den beobachteten Kryställchen sich verdichtet.

Dieser schöne gelbe Farbstoff, der mir eigenthümlich zu seyn scheint, und den ich defshalb *Rhamnoxanthin* nennen will, kann auch aus der Wurzelrinde entweder durch unmittelbare Ausziehung derselben mit Aether, oder durch vorher-

*) Aus den Anzeigen der k. bayerischen Academie d. Wissenschaften, XXXVI, 409 (vom 22. April 1853).

gehende Digestion mit Alkohol, Verdampfen des alkoholischen Auszuges und darauffolgende öftere Behandlung des alkoholischen Extractes mit Aether erhalten werden. Beim Verdunsten des Aethers bleibt er mit einem fetten Körper und, wie es scheint, auch mit einer harzigen Substanz gemengt als körnige, bräunlichgelbe Anhäufungen zurück und kann von seinen Beimengungen durch Pressen der noch feuchten Masse zwischen Fliefspapier, wiederholtes Auflösen in Aether etc. zum Theil befreit werden. Indessen scheint es auf diese Weise kaum möglich zu seyn, ihm im völlig reinen Zustand zu erhalten. Besser ist es, dazu seine Flüchtigkeit zu benutzen und das alkoholisch-ätherische Extract in einem Apparat, den Mohr zur Bereitung der Benzoësäure vorgeschlagen hat, einer Sublimation zu unterwerfen, wobei er sich innerhalb der Papiertute als stark glänzendes, hellgelbes, krystallinisches Sublimat anlegt und dabei das ganze Papier gelb färbt. Allein auch dadurch konnte ich bisher nur eine geringe Menge des reinen Farbstoffes erhalten, wefshalb ich vor der Hand auf das nähere Studium desselben Verzicht leisten mufste.

Aufser den schon erwähnten Eigenschaften des Rhamnoxanthins habe ich bisher noch folgende daran wahrnehmen können :

Es ist geschmacklos und stickstofffrei. Beim Erhitzen in einer Röhre wird es unter theilweiser Verkohlung in einen gelben Dampf verwandelt, der sich beim Erkalten zu Kryställchen und mitunter auch zu ölartigen, erst nach und nach krystallinisch erstarrenden Tröpfchen verdichtet. Dafs dieses Sublimat kein Pyroproduct, sondern der unveränderte Farbstoff ist, wird durch die Thatsache bewiesen, dafs derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Bestreben hat, sich zu verflüchtigen und in Kryställchen zu sublimiren.

Das Rhamnoxanthin ist, wie die meisten gelben Pflanzen-

farben, am Lichte veränderlich; damit gefärbtes Papier etc. wird am Sonnenlichte sehr schnell gebleicht.

Vom Wasser wird das reine Rhamnoxanthin nur sehr wenig gelöst; die heifs bereitete Lösung ist nur schwach gelblich gefärbt und trübt sich beim Erkalten unter Ausscheidung des gröfsten Theiles des aufgelösten Rhamnoxanthins. Seine Auflöslichkeit wird aber, wie diefs bei vielen anderen, an und für sich schwer löslichen Körpern der Fall ist, durch andere in der Rinde vorhandene Stoffe begünstigt, so dafs dieser Farbstoff in einem wässerigen Auszug der Rinde in nicht unbedeutender Menge angetroffen wird. In Alkohol und auch in Aether ist das Rhamnoxanthin schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch mehr in der Wärme leicht löslich.

Vom Ammoniak und den fixen Alkalien wird das Rhamnoxanthin mit prächtiger purpurrother Farbe aufgelöst, welche Eigenschaft es mit einigen anderen gelben Farbstoffen und namentlich mit der *Chrysophansäure* (dem gelben Farbstoff der Rhabarber und der Wandflechte) theilt, wovon es aber in mehrfacher Beziehung verschieden ist. So unterscheidet es sich von der Chrysophansäure unter Anderem durch seine gröfsere Flüchtigkeit und viel gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Aether. Beim Sättigen der alkalischen Lösung mit einer Säure wird das Rhamnoxanthin wieder mit hellgelber Farbe ausgeschieden.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe ebenfalls, wie die Chrysophansäure, mit schöner purpurrother bis blutrother Farbe auf; wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich daraus ein hellgelber, in Alkalien mit Purpurfarbe löslicher Niederschlag aus, von dem ich aber noch nicht bestimmt weifs, ob er aus unverändertem Rhamnoxanthin besteht.

Das Rhamnoxanthin scheint unter mir noch nicht näher bekannten Umständen in einen anderen, ebenfalls flüchtigen

Farbstoff modificirt zu werden, der, anstatt in rein gelben, in morgenrothen, dem Alizarin nicht unähnlichen lockeren, federartigen Kryställchen sublimirt, sich aber sonst wie das Rhamnoxanthin verhält.

Das Rhamnoxanthin kommt übrigens nicht blofs in der Wurzelrinde, sondern auch, obwohl in geringerer Menge, in der Stammesrinde und im Samen von *Rhamnus Frangula* vor; auch in der Rinde und im Samen von *Rhamnus catharticus* habe ich ein wenig davon aufgefunden. Aber die zum Gelbfärben benutzten unreifen Beeren der letzteren Pflanze und diejenigen von *Rhamnus infectorius*, die sogenannten Gelbbeeren oder Avignonkörner, enthalten kein Rhamnoxanthin, sondern die ersteren das *Rhamnin* Fleury's, welches blafsgelb ist, sich in Aether nicht löst und von Alkalien nicht mit purpurrother, sondern mit rein gelber Farbe gelöst wird, und die letzteren, je nach ihrer Reife, einen oder zwei gelbe Farbstoffe (*Chrysorhamnin* und *Xanthorhamnin* nach Kane), welche durch Alkalien nur etwas dunkler, aber nicht purpurroth gefärbt werden.

Ich werde trachten, eine gröfsere Menge Rhamnoxanthin zum Zwecke einer näheren Untersuchung desselben darzustellen, deren Resultat ich in nicht zu langer Zeit der k. Academie vorlegen zu können hoffe.

Analyse einer Schlacke vom Nickelschmelzen der Dorotheahütte bei Dillenburg;

von *V. Winter.*

(Von Hrn. Prof. Weltzien mitgetheilt.)

Die in Rede stehende Schlacke bildete sich im Laufe vorigen Jahres auf genannter Hütte beim Verschmelzen von

gerösteten Nickelerzen (Schwefel-, Arsennickel, nickelhaltigen Kiesen) unter Kalk- und Quarzzuschlag im Krummofen, wie sie auch beim Kupferschmelzen angewandt werden. Sie fliefst mit der rohen Nickelspeise in den Tiegel ab und wird wie die Schlacke beim Kupfersteinschmelzen abgehoben, so dafs die Erkaltung ziemlich rasch erfolgt.

Die Schlacke ist durch und durch krystallinisch; an einzelnen Stellen befinden sich Krystallgruppen, deren Form jedoch wegen unvollständiger Ausbildung nicht zu bestimmen war. Die Farbe ist schwarz und auf frischem Bruche eisenschwarz; das specifische Gewicht betrug bei 15° 3,465; Härte = 5,5. Das feine Pulver wird vom Magnet schwach angezogen. Vor dem Löthrohre schmilzt sie zu einer schwarzen, metallischglänzenden, dem Magnete folgsamen Kugel. Mit Phosphorsalz zeigt sie Eisenreaction unter Abscheidung eines Kieselskeletts. Durch Glühen erleidet sie keinen Gewichtsverlust.

Beim Behandeln mit Salzsäure zerfällt sie in einen löslichen Theil von 40,70 pC. und einen unlöslichen Theil von 59,30 pC., und es zeigte sich bei wiederholten Versuchen dieses Verhältnifs constant.

Der lösliche Theil enthält :

	pC.	Sauerstoff	
Kieselsäure	33,85	17,93	17,93
Thonerde	6,25	2,92	2,92
Eisenoxydul	42,85	9,52	
Kalk	10,38	2,98	
Magnesia	2,88	1,11	14,46
Kali	1,36	0,23	
Natron	2,40	0,62	
Kupferoxyd	0,43		
Oxyde d. Nickels, Kobalts, Mangans	0,43		
	100,83.		

Das Sauerstoffverhältnifs der Säure verhält sich zu dem der Basen wie 17,93 : 17,38, also annähernd wie 1 : 1; die Verbindung entspricht daher einem Singulosilicat und die Formel wäre alsdann :

$Al^2O^3\ SiO^3 + 5\ (FeO, CaO, MgO, KO, NaO)^3\ SiO^3$.

Rechnet man jedoch die Thonerde als Vertreter der Kieselsäure, so ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs der Säuren zu dem der Basen wie 20,85 : 14,46, also nahe wie 3 : 2, einem Halbsilicat entsprechend, wofür dann die Formel seyn würde :

$(FeO, CaO, MgO, KO, NaO)^3\ (Al^2O^3, SiO^3)$.

Der unlösliche Theil enthält :

	pC.	Sauerstoff	
Kieselsäure	45,72	24,22	24,22
Thonerde	4,43	2,07	2,07
Eisenoxydul	17,08	3,79	
Kalk	21,36	6,10	
Magnesia	8,38	3,23	13,57
Kali	1,13	0,19	
Natron	1,02	0,26	
Kupferoxyd	0,15		
Oxyde d. Kobalts, Nickels, Mangans	0,47		
	99,74.		

Das Sauerstoffverhältnifs der Säure zu den Basen ist wie 24,22 : 15,64, also nahe wie 3 : 2, was einem Halbsilicat entspricht, wofür die Formel :

$Al^2O^3, 2\ SiO^3 + 10\ (FeO, CaO, MgO, KO, NaO)^3\ SiO^3$

wäre.

Betrachtet man jedoch die Thonerde als Vertreter der Kieselsäure, so ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs der Säure zu dem der Basen wie 26,29 : 13,57, wie 2 : 1, einem Bisilicat entsprechend, wofür dann die Formel wäre :

$3\ (FeO, CaO, MgO, KO, NaO) + 2\ (SiO^3, Al^2O^3)$.

Analyse des Gehäusedeckels der Helix pomatia (Weinbergsschnecke);

von Dr. *Wilhelm Wicke.*

Eine Analyse des Gehäuses der Helix pomatia wurde bereits von Joy in Bd. LXXXII, S. 365 bis 367 mitgetheilt. Er fand dasselbe zusammengesetzt aus 98,5 pC. kohlensaurem Kalk und 1,5 pC. organischem Gewebe. Es schien mir wahrscheinlich, dafs jenes Schalenstück, womit die Schnecke im Spätherbste ihr Gehäuse verschliefst, eine andere Zusammensetzung haben könnte, da schon das ganze äufsere Ansehen ein anderes ist. Die innere und äufsere Fläche des Deckels ist mit vielen kleinen Wärzchen bedeckt, die sich in Form von Körnchen ausscheiden, wenn man die Substanz mit mäfsig concentrirter Essigsäure übergiefst. Später jedoch, nachdem der kohlensaure Kalk zersetzt ist, lösen auch sie sich auf, aber ohne Brausen. Ich vermuthe, dafs der phosphorsaure Kalk, welcher bei der Analyse erhalten wurde, vorzugsweise in diesen Wärzchen abgelagert ist, und dafs dieselben ihrer gröfseren Festigkeit wegen eine Art schützender Krusten bilden. An der Stelle, wo sie fehlen, findet man die Deckel sehr oft angegriffen, wahrscheinlich durch kohlensäurehaltiges Wasser, was darauf einwirkte. Da den Deckeln die feine organische Haut fehlt, womit das Gehäuse umkleidet ist, so kann als Ersatz dafür die Bedeckung mit jenen Wärzchen angesehen werden. Sie finden sich auch an der innern concaven Fläche des Deckels und mögen hier als Schutz gegen die von dem Thiere secernirten Flüssigkeiten dienen.

Da den Deckeln noch organische Substanz anhing, so wurden dieselben zuerst mit verdünnter Kalilauge erwärmt und darauf sorgfältig abgewaschen, wodurch ein völlig reines

Material erhalten wurde. Die Analyse ergab dann für ihre Zusammensetzung :

$3\ CaO, PO^5$	5,73
CaO, CO^2	94,24
Eisenoxyd und phosphors. Talkerde	Spuren
	99,97.

Analyse eines Trochusdeckels;

von *Demselben.*

Bei den Trochoideen, heimisch im indischen Ocean und im Mittelmeere, ist das Gehäuse während der ganzen Lebensdauer des Thieres mit einem Deckel versehen. Gehäuse und Deckel werden hier höchst wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung haben. Letzterer bestand aus :

CaO, CO^2	98,72
Organische Substanz, Spuren von phosphorsaurer Talkerde . .	1,28
	100,00.

Ueber das Vorkommen der Fumarsäure in Corydalis bulbosa;

von *Demselben.*

Die Fumarsäure wurde von Schödler in Cetraria islandica, von Probst in Glaucium luteum und von Winckler in Fumaria officinalis nachgewiesen.

Die Gattungen Fumaria und Corydalis machen bekanntlich die wohlcharacterisirte Familie der Fumariaceen aus. Die Familienähnlichkeit ist bei beiden Unterfamilien sowohl in den Vegetations- als auch in den Reproductionsorganen deutlich ausgesprochen. Ich durfte daher die Vermuthung hegen, auch in Corydalis die der Fumaria eigenthümliche Säure anzutreffen. Der Versuch fiel bestätigend aus. Etwa 3 Pfund des Krautes wurden ausgepreſst; der Saft zur Entfernung des Stärkemehls und Chlorophylls einmal aufgekocht, dann colirt und überhaupt für die Gewinnung des Präparats die von Winckler dafür vorgeschriebene Methode befolgt. Nur auf eins muſs ich dabei aufmerksam machen, daſs nämlich, wenn man den durch essigsaures Bleioxyd gefällten Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt hat, diese nicht wegzuschütten ist, da sich nach Verlauf einiger Tage eine reichliche Krystallisation von fumarsaurem Bleioxyd in warzenförmigen Gruppirungen an der Wand des Gefäſses absetzt. Erfolgt keine Vermehrung derselben mehr, so gieſst man die Flüssigkeit ab, sammelt das Abgesetzte, pulvert es fein und zersetzt unter mäſsigem Erwärmen durch verdünnte Schwefelsäure. Ein einmaliges Behandeln der Lösung mit Kohle reicht dann hin, um ein fast farbloses Filtrat zu erhalten, woraus nach zweckmäſsiger Concentration die reine Säure sich absetzt.

0,114 Grm. mit dieser Säure dargestelltes Silbersalz wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt. Erhalten wurden 0,1008 Grm. Chlorsilber, worin 0,0758 Silber, entsprechend 0,0814 Silberoxyd. Das Salz enthielt demnach 70,14 pC. Silberoxyd, während die berechnete Menge 70,21 pC. beträgt.

Eine Elementaranalyse wurde nach dieser Bestimmung um so weniger nothwendig erachtet, als alle Reactionen, welche für die Fumarsäure characteristisch, so namentlich

auch die, beim Erhitzen sich in schneeweifsen Nadeln, als wasserfreie Parafumarsäure zu sublimiren, zutrafen.

Nach der gewonnenen Quantität zu schätzen, mufs die Bildung von Fumarsäure ein Hauptmoment in der Vegetationsthätigkeit der Pflanze seyn. Da sie sich in zwei Repräsentanten der Familie findet, so wird man ihr auch eine botanisch-physiologische Bedeutung beilegen dürfen, da höchst wahrscheinlich die Fumarsäure auch in den andern Corydalis- und Fumariaarten enthalten seyn wird.

Das Auftreten der Fumarsäure in Glaucium luteum (Chelidonium glaucium) ist ebenfalls ein in botanischer Hinsicht interessanter Umstand, da diese Pflanze mit Fumaria und Corydalis demselben Verwandtschaftskreise angehört. Also eine Bestätigung des Liebig'schen Gesetzes, dafs die einzelnen Pflanzengruppen zumeist durch die in ihnen gebildeten Säuren characterisirt werden.

Die neueren Systematiker haben sich gegen die Abtrennung der Fumariaceen von den Papaveraceen erklärt. Die Chemie sanctionirt diesen Act, da sie für beide Familien das gemeinsame Band einer gleichen physiologischen Thätigkeit auffindet.

Steht die Chelidonsäure in einer einfachen Relation zur Fumarsäure, so wäre eine neue Uebereinstimmung gewonnen. Sie läfst diefs ihrer Zusammensetzung nach ahnen und bestärkte diese Vermuthung noch dadurch, dafs in dem jungen Kraute von Chelidonium majus wenig Fumarsäure, dagegen vorherrschend Aepfelsäure gefunden worden ist. Zu der Aepfelsäure steht aber die Fumarsäure bekanntlich in einem sehr engen Verhältnifs, da 1 Atom Aepfelsäure — 1 Atom Wasser = 1 Atom Fumarsäure ist.

Ueber das brenzweinsaure Ammoniak und dessen Veränderung beim Erhitzen;

von *A. E. Arppe.*

(Aus den Acta Societatis Scientiarum Fennicae.)

Es ist bis jetzt nur Eine Verbindung von Brenzweinsäure mit Ammoniak bekannt gewesen, nämlich das zweifach-saure Salz : $NH^4O, C^5H^3O^3 + HO, C^5H^3O^3$, welches aus einer Mischung der Säure mit wässerigem Ammoniak in schönen Krystallen sich abscheidet. Da diese saure Verbindung sogar beim freiwilligen Verdampfen einer stark ammoniakalischen Lösung erhalten wird, könnte es scheinen, als ob die Brenzweinsäure ein neutrales Salz mit Ammoniak zu bilden nicht im Stande wäre. Eine solche Verbindung existirt dessenungeachtet und zwar entsteht sie, wenn man Ammoniakgas in eine durch Alkohol bewirkte Auflösung der Brenzweinsäure einleitet.

Löst man Brenzweinsäure in Alkohol von 0,80 spec. Gewicht auf und läfst trockenes Ammoniakgas in diese Auflösung einströmen, so fängt zuerst das zweifach-saure Salz sich zu bilden an und setzt sich so rasch und in so grofser Menge ab, dafs es das Gasleitungsrohr, auch wenn dieses einige Linien weit ist, verstopft und zuletzt einen von glänzenden, feinen Krystallnadeln fast erstarrten Brei darstellt.

Nachdem das Bipyrotartrat sich gebildet und abgeschieden, wird dasselbe durch fortgesetztes Einleiten von Ammoniakgas wieder aufgelöst; da aber dieses Verschwinden des zweifach-sauren Salzes von einer gleichzeitigen Bildung einer neuen schwerlöslicheren Verbindung begleitet ist, wird eine vollständige Auflösung nicht erhalten, sondern es bleibt ein wenig von einem weifsen Pulver ungelöst, dessen Menge durch vollständige Sättigung mit Ammoniak bedeutend zunimmt. Dieser Körper ist :

Neutrales brenzweinsaures Ammoniak.

Die Darstellung desselben kann sehr erleichtert werden, wenn man das Ammoniakgas in die alkoholische Auflösung der Säure nur so lange zuströmen läfst, bis die Bildung des zweifach-sauren Salzes eingetreten ist, dessen vollständige Abscheidung aber in der Art bewirkt, dafs man mit Ammoniak gesättigten Alkohol zugiefst, so lange ein Niederschlag entsteht. Hierauf wird das Einleiten von Ammoniakgas erneuert und damit fortgefahren, bis die Auflösung fast klar erscheint. Diese Lösung wird in ein anderes Gefäfs gegossen und mit Ammoniakgas vollständig gesättigt., — Bei diesem Verfahren wird die Operation bald beendigt und man ist zugleich vor jeder Verunreinigung durch möglicherweise ungelöst gebliebenes zweifach-saures Salz vollkommen gesichert. — Das Präparat wird auf ein Filtrum aufgenommen, mit Alkohol einige Mal geschüttelt und auf Fliefspapier getrocknet.

Es stellt ein weifses, etwas zusammengebackenes, krystallinisches Pulver dar, welches unter dem Mikroscop als aus kurzen, nicht näher zu bestimmenden Prismen bestehend erscheint. In Wasser löst es sich mit der gröfsten Leichtigkeit auf, ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, wird von kochendem unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung des zweifach-sauren Salzes zersetzt.

Mit Kali übergossen entwickelt es Ammoniak in reichlicher Menge, und nachdem der Ammoniakgeruch einmal verschwunden, kann derselbe durch Erhitzen nicht wieder hervorgerufen werden, zum Beweis, dafs man hier mit keiner Amidverbindung zu thun hat.

Schon bei einigen Wärmegraden riecht es schwach nach Ammoniak; bis zu + 90° oder 100° erhitzt stöfst es ammoniakalische Dämpfe aus und verwandelt sich dadurch in das zweifach-saure Salz, welches nahe bis 140° ohne eine Veränderung zu erleiden erhitzt werden kann. Bei einer 140°

übersteigenden Temperatur werden demnach die Verwandlungsproducte des einfach- und des zweifach-sauren Salzes identisch seyn. Bevor ich aber zur Auseinandersetzung dieser Veränderung übergehe, will ich ein Paar Versuche anführen, die ich zur analytischen Ermittelung der Zusammensetzung des neutralen Salzes ausgeführt habe.

1) 1,537 Grm. des neutralen Salzes hinterliefsen nach dem Erhitzen zu + 135 bis 140° 1,367 oder 88,94 pC., und

2) 0,928 Grm. erhitzt nur bis zu + 115° hinterliefsen 0,837 oder 90,19 pC. des zweifach-sauren Salzes.

Wenn aber zwei Aequivalente der Verbindung

$$NH^4O, C^5H^3O^3$$

durch Verlust von NH^3 in $NH^4O, C^5H^3O^3 + HO, C^5H^3O^3$ übergeführt werden, so geben 100 Theile der ersteren 89,76 Theile der letzteren Verbindung. Man sieht hieraus, dafs schon bei 140° eine Zersetzung eingetreten war.

Wird das zweifach-brenzweinsaure Ammoniak in eine mit Thermometer und Vorlage versehene Retorte gebracht und diese auf einem Sandbade einer allmälig gesteigerten Hitze ausgesetzt, so können folgende Erscheinungen beobachtet werden. Bei etwas über + 140° zerfliefst das Salz zu einem zähen Syrup, dabei ammoniakalische Dämpfe ausstofsend; darauf fängt es an eine dunklere Farbe anzunehmen und unter Blasenbildung zersetzt zu werden, bis es bei + 150° ganz ruhig fliefst. Die Zersetzung schreitet nur langsam fort; die Masse kann zu + 260° erhitzt werden, bis sie ins Kochen geräth; bei + 276° hält sich der Kochpunkt eine längere Zeit unverändert; erst bei + 295° geht die Zersetzung rasch von Statten. In der Retorte bleibt ein pechschwarzer, stark glänzender, vor dem Erkalten nach Ammoniak riechender, kohliger Rückstand.

Das Destillat besteht anfangs aus ammoniakalischem Wasser, von einem krystallisirenden Stoffe, welcher sich nach dem

Verdunsten abscheidet, begleitet; darauf geht eine alkalisch, nachher eine sauer reagirende ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten bis zu 0° oder durch Verdunsten erstarrt, über; zuletzt erhält man ein neutrales Oel, das schon im Retortenhalse fest wird (wovon dasselbe durch Schmelzen bei gelinder Wärme in die Vorlage gebracht werden kann). Bei dieser Operation braucht man die Vorlage nicht zu wechseln; denn das ammoniakalische Wasser kann durch Verdunsten entfernt werden, ohne dabei eine Einwirkung auf die krystallisirende Substanz auszuüben, welche vom Anfange bis zum Ende der Operation von nämlicher Beschaffenheit ist.

Der hier erwähnte krystallisirende Körper ist rohes

Bipyrotartramid

(oder Bipyrotartamid, was man zu Bipyrtramid verkürzen könnte), welches in diesem Zustande eine gelbliche Farbe und einen schwach brenzlichen Geruch besitzt. Um es rein zu erhalten wird es mit Wasser durchfeuchtet, in gelinder Wärme gelöst, durch Erkalten wieder in feste Form gebracht und zwischen Fliefspapier sorgfältig ausgeprefst. Diese Operation wird wiederholt, bis der Zweck erreicht ist. Die Farbe verschwindet dabei ohne Schwierigkeit, der Geruch dagegen hängt fester an und ist schwerer zu beseitigen. Nur durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure ist es mir gelungen denselben vollkommen zu entfernen. Umkrystallisirungen aus Auflösungen in Aether und Alkohol tragen zu dessen Verschwinden wenig bei.

Das so gereinigte farb- und geruchlose Bipyrtramid hat folgende Eigenschaften. Es besitzt einen kühlenden, schwach bitteren und sauren Geschmack; wirkt in Wasser gelöst auf Lackmuspapier wie eine Säure; hat aber im Uebrigen nicht die Eigenschaften einer eigentlichen Säure; so z. B. vereinigt es sich nicht mit Ammoniak, und wenn es Kohlensäure aus

dem kohlensauren Ammoniak austreibt, was zuweilen geschieht, so rührt dieses von einer Verunreinigung her.

Es schmilzt bei + 66°, fliefst dann wie ein Oel und hinterläfst auf dem Papier einen bleibenden Fettfleck. Beim Erkalten gesteht es zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse von blätterigem Bruch. Die Krystallisation geht von einem Mittelpunkte aus und es bilden sich dabei, besonders wenn die Menge nur gering ist, sehr regelmäfsige kreisrunde, strahlige Scheiben.

Es verdampft schon auf dem Wasserbade, kommt aber erst bei 280° ins Kochen, ohne doch einen constanten Kochpunkt zu besitzen; bei ungefähr 300° verfliegt es rasch, mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Bei der Destillation erhält man es gewöhnlich als eine dichte krystallinische Masse; wird aber die Erhitzung vorsichtig geleitet, so sublimirt es sich theilweise in dünnen glänzenden Blättern, nicht unähnlich dem Naphtalin, oder auch setzt es sich in deutlich ausgebildeten Krystallen ab.

Aus seinen Auflösungen in Aether, Alkohol und Wasser krystallisirt es in feinen glänzenden Nadeln. Dabei ist aber zu bemerken, dafs das unreine Bipyrtramid bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur lange Zeit flüssig bleiben kann, wenn es nur eine Spur Wasser enthält, was wohl auf der Gegenwart eines brenzlichen Oeles beruhen mag. In Schnee gelegt nimmt es auch dann die feste Form bald an.

Die aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen Nadeln habe ich mit Beihülfe des Mikroscops etwas näher bestimmt. Sie gehören zum rhombischen System und bilden sechsseitige Tafeln, gewöhnlich in der Richtung der Brachydiagonale stark verlängert. Man kann sie betrachten als Combinationen der Flächen $0P$, $\infty\breve{P}\infty$, ∞P. Die Neigung der Flächen ∞P zu einander ist $= 92°\ 30'$ und $87°\ 30'$; die von ∞P zu $\infty\breve{P}\infty$ ist zu 133° gemessen worden. Seltener sieht man

aufserdem vierseitige rechtwinklige Tafeln, wahrscheinlich durch das Hinzutreten der Fläche $\infty \bar{P} \infty$ gebildet. Die Krystalle scheinen vorzugsweise parallel ∞ P und 0 P spaltbar zu seyn.

Das Bipyrotartramid enthält kein Krystallwasser. Es wird in grofser Menge von Wasser aufgenommen und krystallisirt nach dem Abdampfen wieder wasserfrei aus. Auch von Aether, Alkohol, den gewöhnlichen Säuren und Alkalien wird es leicht aufgelöst. Beim Kochen mit einem grofsen Ueberschufs einer concentrirten Kalilösung wird das Bipyrotartramid zersetzt, unter reichlicher Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe und Verwandlung in zweifach-brenzweinsaures Kali, welches Salz, nach dem Sättigen der alkalischen Lösung mit Essigsäure, in seiner leicht erkennbaren Form fast augenblicklich auskrystallisirt.

Die Zusammensetzung des Bipyrotartramids wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Natron-Kalk auf gewöhnliche Weise bestimmt; vor dem Kupferoxyd war im Verbrennungsrohr eine Schicht Kupferdrehspähne eingelegt.

I. 0,5147 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,9995 Kohlensäure und 0,286 Wasser.

II. 0,3835 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,744 Kohlensäure und 0,213 Wasser.

III. 0,4897 gaben 0,2714 Wasser (die Kohlensäurebestimmung ging verloren).

IV. 0,452 gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,360 metallisches Platin.

Diese Analysen führen zu folgender procentischer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	52,96	52,91	—
Wasserstoff	6,17	6,17	6,16
Stickstoff	—	12,60	—
Sauerstoff	28,27	28,32	—
		100,00.	

Werden dem Bipyrotartrat $NH^4O, C^5H^3O^3 + HO, C^5H^3O^3$ 4 Aequivalente Wasser entzogen, so entsteht die Verbindung

$$C^{10}H^7NO^4,$$

welche folgende aus den Aequivalentzahlen berechnete Zusammensetzung besitzt :

Kohlenstoff	60	53,10
Wasserstoff	7	6,19
Stickstoff	14	12,39
Sauerstoff	32	28,32
	113	100,00.

Das Bipyrtramid ist, was seine Entstehungsweise, Zusammensetzung und einige andere allgemeine Verhältnisse betrifft, eine dem Bisuccinamid ganz entsprechende Verbindung. Wie dieses so vereinigt sich auch das Bipyrtramid mit *Bleioxyd* und giebt damit eine Art basische Verbindung. Digerirt man Bleioxyd mit einer Lösung von Bipyrtramid, so wird es in grofser Menge davon aufgelöst, während ein geringer Theil als ein weifses Pulver ungelöst bleibt. Beim Filtriren der Lösung, auch wenn diese bedeutend verdünnt ist, wird das Papier auf eine sonderbare Weise davon angegriffen; es schwillt nämlich auf, wird schleimig oder gallertartig und trocknet zu einer harten, hornähnlichen Substanz, welche angezündet unter Reduction von metallischem Blei wie Zunder verglimmt.

Die Bleiverbindung reagirt übrigens stark alkalisch und wird von Wasser zum Theil zersetzt. Beim Verdampfen in einer trocknen Atmosphäre verwandelt sie sich, wenn auch sehr langsam, in eine glänzende, spröde, gummiähnliche Masse, welche von Wasser milchig gelöst, von den Alkalien unter Abscheidung von Bleioxydhydrat zersetzt wird.

Die Zusammensetzung wurde aus einer Analyse gefolgert, bei welcher 0,823 Grm., die über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet, bei + 100° vollkommen entwässert wurden; der

Rückstand, 0,778 Grm., wurde etwas stärker erhitzt und nachdem schon etwas über 100° eine geringe Zersetzung sich beobachten liefs, verbrannt. Es blieb eine Mischung von Blei und Bleioxyd übrig, zusammen 0,520 Grm. ausmachend. Das Oxyd wurde mit Essigsäure aufgelöst, von dem Metall abgeschlämmt, dieses gewogen und gleich 0,432 Grm. befunden. In Allem enthielt die Verbindung demnach 0,5533 Bleioxyd und 0,045 Wasser und man kann sie betrachten als bestehend aus :

				Berechnet	Gefunden
2	Aeq.	Bipyrtramid	226,0	27,24	27,30
5	„	Bleioxyd	558,5	67,33	67,23
5	„	Wasser	45,0	5,43	5,47
			829,5	100,00	100,00.

Das weifse Pulver, welches von Wasser aus dieser Verbindung abgeschieden wird, scheint nur Bleioxydhydrat zu seyn; denn es enthält 87,64 Bleioxyd und nur sehr wenig einer organischen Substanz.

Mit *Silberoxyd* habe ich das Bipyrtramid nicht vereinigen können. Sowohl nach der von Laurent und Gerhardt angegebenen Methode für die Darstellung des Bisuccinamid-Silberoxyds (Gmelin, Handb. V, 289), als auch durch directe Behandlung des Silberoxyds mit Bipyrtramid werden nach dem Verdunsten Krystalle erhalten, welche kaum 4 pC. Silber enthalten.

Was endlich die zweckmäfsigste Darstellungsweise des Bipyrotartramids betrifft, so habe ich in der Hinsicht einige Versuche angestellt, deren Resultate hier angeführt werden mögen.

Da, wie man sich leicht überzeugen kann, das Bipyrotartramid schon bei + 150° oder etwas darüber aus dem Ammoniaksalze entsteht, könnte es überflüssig scheinen, das Salz

der Destillation zu unterwerfen. In der That erhält man auch das Bipyrotartramid, wenn man die bei ungefähr + 150° eine Zeit lang erhitzte Masse nach dem Erkalten mit Aether, welcher unzersetzt gebliebenes Salz ungelöst läfst, behandelt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Dieses Verfahren ist aber aus dem Grunde nicht zu empfehlen, weil der Inhalt der Retorte schon bei 150° stark gefärbt und die färbende Substanz mit vom Aether aufgenommen wird. Man erhält dem zu Folge ein rohes Präparat, welches schwer zu entfärben ist; der brenzliche Geruch dagegen ist nur schwach und verschwindet leicht.

Führt man die Destillation des brenzweinsauren Salzes in einem Strome von Ammoniakgas aus, so treten keine wesentlichen Veränderungen ein : die Bildung des kohligen Rückstandes wird dadurch nicht vermieden und das Destillat wird weder reiner, noch in gröfserer Menge als gewöhnlich erhalten.

Wenn man dagegen die Destillation bei einer möglichst niedrigen Temperatur vornimmt, so kann man alle Uebelstände beseitigen und unmittelbar ein schneeweifses Destillat erhalten, während in der Retorte nur Spuren des kohligen Rückstandes sich zeigen; und wenn auch die Operation sehr langsam vor sich geht, so gewinnt man doch an Zeit, da nicht nur die Ausbeute gröfser, sondern auch die Reinigung des Destillats ausnehmend erleichtert wird. Das Ergebnifs einer bei ungefähr + 150° auf dem Sandbade mit einer einfachen Spirituslampe bewerkstelligten Destillation war folgendes : 32,5 Grm. Ammoniaksalz waren nach einer Destillation von 36 Stunden in Bipyrotartramid verwandelt. Das Destillat betrug 22 Grm.; aus der Retorte wurde mit Wasser 2,06 Grm. eines braungefärbten Präparats ausgespühlt; der kohlige Rückstand wog 0,4 Grm. In Allem hat man demnach erhalten 24,06 statt 24,64 Grm., wie die Rechnung erfordert.

Chemische Notizen;
von *Demselben.*

---

1. *Darstellung der Harnsäure.* — In einem geräumigen kupfernen Kessel werden 20 Loth Borax in 70 Pfund Wasser aufgelöst, in die Lösung zwei leinene zugebundene Beutel, jeder 3¼ Pfund trockene Taubenexcremente enthaltend, gebracht und eine Stunde lang unter Umrühren gekocht. Darauf werden die Beutel entfernt und etwas abtropfen gelassen. In der kochenden Boraxlösung wird ¼ Pfund krystallisirter Salmiak aufgelöst, der Kessel nach einigen Minuten vom Feuer entfernt und erkalten gelassen. Nach 12 Stunden hat sich ein reichlicher, graulich-weifser Niederschlag von harnsaurem Ammoniak auf dem Boden des Kessels abgesetzt. Die obenstehende, klare, stark braungefärbte Flüssigkeit wird mit einem Heber entfernt, neues Wasser zugegossen und diese Operation erneüert, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Darauf wird der Niederschlag wieder mit einer verdünnten Boraxlösung gekocht, wobei sehr viel von einer schleimigen Masse ungelöst bleibt. Die Lösung, die jetzt durch Papier filtrirt werden kann und schwach bräunlich gefärbt ist, wird erwärmt und in eine warme Mischung von 1 Loth Schwefelsäure mit 2 Loth Wasser gegossen. Nach dem Erkalten hat sich die Harnsäure krystallinisch abgeschieden. Sie ist hellbraun gefärbt und wird gereinigt durch Auflösen in Kali, Eintrocknen der Lösung, Wiederholung derselben Operation und Zersetzung mittelst Schwefelsäure. Ich habe auf diese Weise ½ Procent ganz schneeweifse Harnsäure aus den Taubenexcrementen erhalten und glaube die hier beschriebenen Modificationen in der Darstellungsweise dieser wichtigen Säure, zu deren Gewinnung man wohl nur selten Gelegenheit findet, die mehr ergiebigen Schlangenexcremente anzuwenden, als practisch empfehlen zu können.

2. *Darstellung der Brenzschleimsäure.* — Die Bereitung dieser Säure wird aufserordentlich erleichtert durch die Anwendung der von Mohr angegebenen Methode für die Gewinnung der Benzoësäure. Die durch Destillation der Schleimsäure gewonnene rohe theerige Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der schwarze Rückstand in einer Porcellanschale mit flachem Boden ausgebreitet und diese wie der Mohr'sche Apparat zugerichtet. Bei gelinder Wärme, ungefähr 140°, auf einem Sandbade hat sich nach einigen Stunden die Brenzschleimsäure in dem Papierhute verdichtet und stellt blendendweifse, längliche Krystallblätter dar, nicht unähnlich der sublimirten Benzoësäure.

Ueber chemische Verwandtschaft;

von *H. Debus.*

III.

In einer aus Wasser, Chlorcalcium und Chlorbarium bestehenden Flüssigkeit bringt eine verhältnifsmäfsig kleine Menge kohlensaures Natron einen Niederschlag hervor, der je nach den Gewichtsverhältnissen der zusammengemischten Körper entweder aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Kalk und Baryt oder nur aus kohlensaurem Baryt besteht. Einen hervorragenden Einflufs auf die Zusammensetzung dieses Niederschlags äufsert das Verhältnifs des Chlorcalciums zum Chlorbarium, und um diese Abhängigkeit der Verwandtschaft von der Masse kennen zu lernen, wurden die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche unternommen.

Zur Darstellung der nöthigen Auflösungen wurden auf 300 Grm. Wasser immer 50 Grm. krystallisirtes Chlorbarium und bestimmte, jedoch in den einzelnen Fällen verschiedene Mengen eines nicht vollkommen trocknen Chlorcalciums angewandt. Bei der Fällung derselben ist es erforderlich, dafs jedes Theilchen der zugesetzten kohlensauren Natronlösung während der Mischung dasselbe Verhältnifs zwischen Chlorbarium und Chlorcalcium vorfindet, und dafs nach dem Versuch diefs Verhältnifs nicht merklich oder wenigstens nicht so stark geändert ist, dafs dadurch eine Störung des Resultats entstanden seyn könnte. Beide Bedingungen werden erreicht, wenn man das Fällungsmittel 40- bis 100mal verdünnter nimmt als die zu fällende Auflösung, und nur eine verhältnifsmäfsig kleine Menge desselben einer grofsen Quantität der letztern zufügt. Als Fällungsmittel wurde daher zu allen Versuchen 50 Grm. einer Flüssigkeit angewandt, welche auf 100 Grm. Wasser nur 0,400 Grm. neutrales kohlensaures Natron enthielt.

Um die durch den Zusatz der Natronflüssigkeit gebildeten Carbonate vollkommen niedergeschlagen zu erhalten, ist es erforderlich, dafs die Auflösungen vor dem eigentlichen Versuch mit den erwähnten Carbonaten des Kalks und Baryts vollständig gesättigt werden. Um diefs zu bewerkstelligen, wurde so viel kohlensaures Natron einer Chlorcalcium-Bariumlösung zugesetzt, bis eine starke Fällung entstanden war, und das Filtrat von der letztern, welches so viel kohlensauren Kalk und kohlensauren Baryt zurückbehalten hatte, als dasselbe auflösen konnte, zu dem eigentlichen Versuch verwandt. Diese Methode schliefst sich eng an das von mir in Bd. LXXXV, S. 110 dieser Annalen beschriebene Verfahren an.

Der durch das kohlensaure Natron hervorgebrachte Niederschlag wurde nach sorgfältigem Auswaschen mit kohlensäurefreiem Wasser in verdünnter Salzsäure gelöst, der Baryt

mit Schwefelsäure und im Filtrat von demselben der Kalk mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak niedergeschlagen.

I. Zur Bereitung der Versuchsflüssigkeit wurden 300 Grm. Wasser, 50 Grm. Chlorbarium und 13 Grm. Chlorcalcium genommen. Die Analyse derselben gab auf 0,631 Grm. schwefelsauren Baryt 0,129 Grm. kohlensauren Kalk. Diefs entspricht dem Verhältnifs :

$$CaCl : BaCl = 1 : 3{,}93.$$

50 Grm. der kohlensauren Natronflüssigkeit mittelst eines Tropfglases in die bewegte Auflösung eingetropft gaben einen Niederschlag, der kohlensauren Kalk und nur eine Spur kohlensauren Baryt enthielt.

II. Die Versuchslösung wurde aus 600 Grm. Wasser, 100 Grm. Chlorbarium und 22 Grm. Chlorcalcium zusammengesetzt. Die Analyse derselben gab auf 1,145 Grm. schwefelsauren Baryt 0,179 Grm. kohlensauren Kalk. Hieraus das Verhältnifs :

$$CaCl : BaCl = 1 : 5{,}16.$$

Die ganze Auflösung theilte man in zwei gleiche Theile.

Zu dem ersten Theil wurden 50 Grm. der kohlensauren Natronflüssigkeit mit dem Tropfglas langsam zugesetzt und der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt und analysirt. Derselbe gab 0,046 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,178 Grm. kohlensauren Kalk. Hieraus ergiebt sich das Verhältnifs, in welchem die Chloride durch das kohlensaure Natron zersetzt wurden :

$$CaCl : BaCl = 1 : 0{,}20.$$

Zu dem zweiten Theil wurden 50 Grm. des Fällungsmittels auf einmal zugesetzt und der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt. Derselbe gab 0,020 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,194 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus berechnet sich für das Verhältnifs der gefällten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 0,083.

III. Die Versuchsflüssigkeit wurde aus 300 Grm. Wasser, 50 Grm. Chlorbarium und 9 Grm. Chlorcalcium bereitet. Die Analyse derselben gab 1,414 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,198 Grm. kohlensauren Kalk.

Diesen Zahlen entspricht das Verhältnifs :

CaCl : BaCl = 1 : 5,7.

50 Grm. der kohlensauren Natronlösung mit einem Tropfglas eingetropft, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt und analysirt gab 0,266 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,092 Grm. kohlensauren Kalk.

Mithin hat man für das Verhältnifs der gefällten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 2,32.

IV. Die Versuchslösung wurde aus 600 Grm. Wasser, 100 Grm. Chlorbarium und 13 Grm. Chlorcalcium dargestellt. Eine unbestimmte Menge derselben gab 1,280 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,112 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus ergiebt sich :

CaCl : BaCl = 1 : 9,2.

Diese Flüssigkeit wurde in zwei gleiche Theile getheilt und beide in derselben Weise durch Eintropfen der kohlensauren Natronlösung mit dem Tropfglas gefällt. Der Niederschlag in der ersten Portion wurde 24 Stunden nach seiner Bildung abfiltrirt und analysirt. Derselbe gab 0,291 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,095 Grm. kohlensauren Kalk.

Diese Zahlen geben für das Verhältnifs der durch kohlensauren Natron zersetzten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 2,46.

Der Niederschlag in der zweiten Portion, welcher drei Tage nach der Fällung abfiltrirt wurde, gab 0,291 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,093 kohlensauren Kalk.

Mithin das Verhältnifs :

CaCl : BaCl = 1 : 2,51.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dafs es für das Resultat gleichgültig ist, ob der Niederschlag ein oder mehrere Tage mit der Mutterlauge in Berührung gelassen wird.

V. Die zum Versuch dienende Auflösung wurde aus 600 Grm. Wasser, 100 Grm. Chlorbarium und 10 Grm. Chlorcalcium bereitet. Die Analyse derselben gab 0,788 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,052 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus das Verhältnifs :

CaCl : BaCl = 1 : 12,3.

Zu der einen Hälfte dieser Flüssigkeit wurde das kohlensaure Natron mit einem Tropfglas zugesetzt, und der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt. Derselbe gab 0,327 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,095 Grm. kohlensauren Kalk.

Demnach für das Verhältnifs der gefällten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 2,78.

Zu der andern Hälfte wurde die ganze Menge des Fällungsmittels auf einmal zugesetzt und nach eintägigem Stehen filtrirt. Der Niederschlag gab 0,089 Grm. kohlensauren Kalk und 0,284 Grm. schwefelsauren Kalk.

Verhältnifs der zersetzten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 2,58.

Aus diesen Zahlen, sowie aus den Versuchen II ergiebt sich, dafs man unter den angeführten Versuchsbedingungen unabhängig von der mechanischen Ausführung der Versuche ist, d. h. es ist gleichgültig, ob man das Fällungsmittel langsam oder schnell, auf einmal oder nur in kleinen Quantitäten den Auflösungen zusetzt, die erhaltenen Resultate variiren wenig mehr, als den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern entspricht. Man hat :

	Versuch II CaCl : BaCl	Versuch V CaCl : BaCl
Kohlens. Natronlösung auf einmal zugesetzt	1 : 0,08	1 : 2,58
Kohlens. Natronlösung mit einem Tropfglas eingetropft	1 : 0,20	1 : 2,78.

Es ist schon mehrmals bemerkt worden, dafs die Auflösungen nach der Fällung 24 Stunden stehen gelassen und dann erst filtrirt wurden. Der so erhaltene Niederschlag besteht aber aus zwei Theilen. Eine Portion schlägt sich augenblicklich nach Zusatz des kohlensauren Natrons nieder, während eine andere, jedoch viel kleinere Menge der Carbonate erst im Laufe von 12 Stunden in mikroscopischen Krystallen an den Wänden der Gefäfse abgesetzt wird.

In den folgenden Versuchen wurde der Niederschlag augenblicklich nach der Fällung abfiltrirt.

VI. Zur Darstellung der Auflösung wurden 300 Grm. Wasser, 50 Grm. Chlorbarium und 8½ Grm. Chlorcalcium angewandt. Man hat :

CaCl : BaCl = 1 : 6,03.

Der durch Eintropfen von 50 Grm. der kohlensauren Natronlösung erhaltene Niederschlag gab 0,339 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,090 Grm. kohlensauren Kalk.

Folglich für das Verhältnifs der gefällten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 3,05.

VII. Zur Bereitung der Versuchslösung wurden 600 Grm. Wasser, 100 Grm. Chlorbarium und 13 Grm. Chlorcalcium genommen. Dieselbe gab in der Analyse auf 1,070 Grm. schwefelsauren Baryt 0,094 Grm. kohlensauren Kalk. Diefs entspricht :

CaCl : BaCl = 1 : 9,1.

Zwei gleiche Theile dieser Auflösung wurden durch Eintropfen gleicher Volumina der kohlensauren Natronlösung

gefällt. Der Niederschlag des ersten Theils gab 0,330 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,089 Grm. kohlensauren Kalk.

Diese Daten entsprechen dem Verhältnifs :

CaCl : BaCl = 1 : 3,0.

Der Niederschlag des zweiten Theils gab 0,322 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,089 Grm. kohlensauren Kalk.

Verhältnifs der zersetzten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 2,92.

VIII. Es wurden 300 Grm. Wasser, 50 Grm. Chlorbarium und 4,4 Grm. Chlorcalcium zur Bereitung der Versuchsflüssigkeit genommen.

In derselben verhielt sich :

CaCl : BaCl = 1 : 13,7.

Der durch Eintropfen der kohlensauren Natronlösung erhaltene Niederschlag gab 0,368 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,073 Grm. kohlensauren Kalk.

Demnach für das Verhältnifs der durch das kohlensaure Natron zersetzten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 4,04.

IX. Die angewandte Auflösung warde aus 300 Grm. Wasser, 50 Grm. Chlorbarium und 4 Grm. Chlorcalcium bereitet. Die Analyse derselben gab auf 2,003 Grm. schwefelsauren Baryt 0,108 Grm. kohlensauren Kalk.

Diese Daten entsprechen dem Verhältnifs :

CaCl : BaCl = 1 : 15,0.

Der durch Eintropfen der kohlensauren Natronlösung erhaltene Niederschlag gab 0,378 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,081 Grm. kohlensauren Kalk.

Verhältnifs der zersetzten Chloride :

CaCl : BaCl = 1 : 3,83.

Bezeichnen wir das Verhältnifs des Chlorcalciums zum Chlorbarium in der Versuchsflüssigkeit mit $\alpha \left(\frac{BaCl}{CaCl} = \alpha\right)$, und das Verhältnifs, in welchem die genannten Chloride durch das kohlensaure Natron zersetzt werden mit $\beta \left(\frac{BaCl}{CaCl} = \beta\right)$, dann bekommen wir die folgende Uebersicht der oben gefundenen Resultate.

A. Der Niederschlag 24 Stunden nach seiner Bildung abfiltrirt :

	α	β
I.	3,93	0
II.	5,16	0,20
	»	0,08
III.	5,7	2,32
IV.	9,2	2,46
	9,2	2,51
V.	12,3	2,58
	12,3	2,78

B. Der Niederschlag gleich nach seiner Bildung abfiltrirt :

	α	β
VI.	6,03	3,05
VII.	9,1	3,0
	9,1	2,92
VIII.	13,7	4,04
IX.	15,0	3,83.

Wenn in einer Auflösung von der oben angegebenen Beschaffenheit die Menge des Chlorbariums fünfmal gröfser als die des Chlorcalciums ist, dann wird durch kohlensaures Natron fast kein kohlensaurer Baryt gefällt. Ist die Quantität der Barytverbindung 5,7mal gröfser als die des entsprechenden Kalksalzes, dann werden auf einen Theil des letzteren 2,3 Theile der ersteren niedergeschlagen. Es scheint also zwischen den beiden ganz nahe liegenden Verhältnissen 1 : 5,1 und 1 : 5,7 eine Grenze zu geben, wo ein plötzlicher Wechsel in den betreffenden Affinitäten stattfindet. Wächst α

von 5,7 bis 12,3, dann steigt der Werth von β von 2,3 auf 2,78, also so wenig, dafs man sich zu der Ansicht hingeneigt fühlt, dafs man es hier mit einem constanten Verwandtschaftsverhältnifs zu thun hat, welches bei irgend einer Grenze in ein anderes überspringt, und dafs die Abweichungen von demselben in störenden Einflüssen zu suchen sind. Man wird in dieser Ansicht bestärkt, wenn man sich zu der zweiten Versuchsreihe wendet.

In VI ist das Verhältnifs des Chlorcalciums zum Chlorbarium gleich 1 : 6,03, in VII = 1 : 9,1 und in beiden Fällen wurde auf einen Theil Chlorcalcium 3,0 Theile Chlorbarium durch das kohlensaure Natron gefällt; die zu VIII und IX angewandten Lösungen ergaben bei einer verschiedenen Zusammensetzung fast dasselbe Verhältnifs zwischen den durch das kohlensaure Alkali zersetzten Chloriden.

In der zweiten Versuchsreihe, wo die Niederschläge gleich nach Zusatz des Fällungsmittels hervorgebracht und abfiltrirt wurden, wo also die Bildung und Abscheidung des kohlensauren Kalks und Baryts gleichsam in demselben Moment erfolgte, stehen die letzteren in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnifs.

Durch kohlensaures Natron wurden gefällt :

	Berechnet	Gefunden
	1 At. CaCl : 1½ At. BaCl	CaCl : BaCl
VI.	1 : 2,80	1 : 3,05
VII.	1 : 2,80	1 : 3,0
	1 : 2,80	1 : 2,92
	1 At. CaCl : 2 At. BaCl	
VIII.	1 : 3,74	1 : 4,04
IX.	1 : 3,74	1 : 3,83.

Das neulich von **Bunsen** aufgestellte schöne Gesetz *), dafs wenn einem Körper A gleichzeitig mehrere andere

*) Diese Annalen LXXXV, 138.

Körper B, B′, B″ etc. zur Verbindung dargeboten werden, dafs sich dann der Körper A von B, B′, B″ etc. solche Mengen auswählt, dafs die neu entstandenen Verbindungen (A + B), (A + B′), (A + B″) . . . . . in einem einfachen Atomenverhältnifs zu einander stehen etc., beherrscht also, wie die obigen Versuche darthun, auch die durch doppelte Wahlverwandtschaft in Flüssigkeiten hervorgerufenen Erscheinungen. Es wird entweder nur kohlensaurer Kalk gefällt, oder kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Baryt in einem einfachen Atomenverhältnifs. In wie weit diefs von der Mischung der Versuchsflüssigkeiten abhängt, zeigt die obige Tafel.

Läfst man die Auflösungen nach der Fällung mehrere Stunden stehen, dann wird nach und nach eine kleine Menge kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Baryt niedergeschlagen. So lange die beiden letzteren aufgelöst sind, stehen dieselben in einem bestimmten Atomenverhältnifs zu einander. Setzt sich nun der kohlensaure Kalk schneller ab, als der kohlensaure Baryt, dann wird diefs Verhältnifs geändert, der noch aufgelöste kohlensaure Baryt kann auf das Chlorcalcium wirken, kohlensauren Kalk erzeugen, um das frühere Verwandtschaftsverhältnifs wieder herzustellen, und so wird dann die einfache stöchiometrische Beziehung zwischen den Bestandtheilen des anfänglichen Niederschlags aufgehoben. Dieser schon von Bunsen erwähnte Umstand erklärt die Differenzen zwischen den Resultaten der ersten und zweiten Versuchsreihe.

Wenn die erwähnten Niederschläge Doppelsalze von kohlensaurem Kalk und Baryt darstellen, dann ist es bemerkenswerth, dafs in denselben die gewöhnlichen Verbindungsverhältnisse der kohlensauren Salze gänzlich übersprungen sind. Die Carbonate der stärkern Basen vereinigen sich nämlich vorzugsweise zu gleichen Atomen; so ist z. B. der sogenannte Baryto-Calcit nach der Formel $BaO, CO_2 + CaO, CO_2$ zu-

sammengesetzt. In den hier beschriebenen Versuchen wird dagegen durch das kohlensaure Natron entweder nur Kalk und kein kohlensaurer Baryt, oder ein Atom kohlensaurer Kalk mit ein und einem halben Atom kohlensaurem Baryt, oder ein Atom kohlensaurer Kalk mit zwei Atomen kohlensaurem Baryt gefällt. In meinen früheren Arbeiten über Verwandtschaft, wo ich Kohlensäurewasser auf eine Lösung von Baryt- und Kalkhydrat einwirken liefs, standen die Mengen der gefällten Carbonate in keiner einfachen stöchiometrischen Beziehung zu einander. Meine Versuchsmethode giebt aber im Sinne des Bunsen'schen Gesetzes nur dann scharfe Resultate, wenn das Fällungsmittel vielmal verdünnter als die zu fällende Flüssigkeit und nur soviel davon genommen wird, dafs das Gewichtsverhältnifs der Bestandtheile der Versuchslösung nicht wesentlich geändert wird. Die Schwerlöslichkeit des Baryt- und Kalkhydrats in Wasser erlaubte es nicht, diese Bedingungen scharf einzuhalten, und daher weichen die dort gefundenen Resultate mehr oder weniger von Bunsen's Gesetze ab.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Langenbrücken im Grofsherzogthum Baden;

von *F. Wandesleben.*

(Von Hrn. Prof. Weltzien mitgetheilt.)

Aus dem Liasschieferlager, das, reichlich Schwefelkies und Bitumen enthaltend, in dem den Uebergang vom Schwarzwald zum Odenwald bildenden Hügelland, zwischen Bruchsal und Wiesloch östlich der Bergstrafse entlang sich erstreckt, kommen an verschiedenen Stellen kalte Schwefelquellen zu Tage, unter denen an Menge des hervorquellenden Wassers,

wie auch an Gehalt der heilkräftigen Stoffe, diejenigen die ausgezeichnetsten sind, welche südöstlich von Langenbrücken hervortreten und die Badeanstalt speisen.

Die Quellen waren seit lange bekannt, und der Besuch derselben, ihres auffallenden Erfolges in verschiedenen Krankheiten wegen, stets ein sehr frequenter.

Die Badanlagen selbst liegen in einem von Ost nach West gerichteten Thalgrunde, und sind umgeben von angenehmen Gartenanlagen und Spaziergängen; dabei sind die klimatischen Verhältnisse die günstigsten, die Temperatur ist regelmäfsig milde, nicht geneigt zu schnellem Wechseln. Von 14 im Bereiche der Badanstalt etwa 100 Schritte von einander entfernt entspringenden Schwefelquellen sind die drei wichtigsten :

Der Kurbrunnen, von welchem fast nur allein getrunken wird, und dessen Wasser zu nachstehender Analyse diente; die Gasquelle, welche das Wasser zu Schwefelwasserstoff-Einathmungen liefert, und die Springquelle, der erste artesische Brunnen im Badischen, 120 Fufs tief, dessen Wasser hauptsächlich zur Bereitung der Bäder benutzt wird.

Eine chemische Uutersuchung des Kurbrunnens wurde bereits vor einem Vierteljahrhundert von Geiger vorgenommen und veröffentlicht; da aber seit jener Zeit mancherlei Veränderungen, namentlich zweckmäfsigere Fassungen der Quelle vorgekommen sind, so war eine neue Analyse Bedürfnifs, und wurde vielfach gewünscht.

Mein verehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. Weltzien, hatte die Güte, mir die Ausführung einer solchen zu übertragen, und folgen nachstehend die gefundenen Resultate, die theils in dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule in Karlsruhe, theils an der Quelle selbst erhalten wurden.

Das Schwefelwasser des Kurbrunnens hatte am 10. und 11. April d. J. eine constante Temperatur von + 8°,5 C. bei

zwischen + 5° bis 10° schwankender Lufttemperatur. Das spec. Gewicht des Wassers beträgt 1,00152 bei 14° C.

Das Wasser ist frisch von der Quelle genommen krystallhell, perlend; an der Luft stehend wird es trübe, milchig von sich abscheidendem Schwefel; es reagirt seiner freien Kohlensäure wegen schwach sauer.

Seine hervorragendste Eigenschaft ist der starke Geruch nach Schwefelwasserstoff, dessen Daseyn unstreitig durch die Einwirkung des Bitumens auf den Schwefelkies bedingt wird. Bei der qualitativen Untersuchung ergaben sich folgende Bestandtheile :

Kali, Natron, Magnesia, Thonerde, Eisen, Mangan (Spuren), Hydrothionsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Chlor.

Quantitative Analyse.

Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile. — Eine bestimmte Quantität Wasser wurde in einer tarirten Platinschale über dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und beträgt die Menge der fixen Bestandtheile in einem Liter Wasser = 0,540 Grm.

Der Gang der quantitativen Analyse zerfiiel im Allgemeinen in die Bestimmung des durch Kochen einer bestimmten Quantität Wasser entstehenden Niederschlags, so wie der in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltenen Bestandtheile :

12 Liter Wasser von dem Kurbrunnen wurden bis auf ein Minimum vorsichtig abgedampft, auf ein gewogenes Filter gebracht, der Niederschlag mit ausgekochtem destillirtem Wasser ausgewaschen, und im Luftbade bei 125° C. getrocknet; er betrug 4,634 Grm.

In verdünnter kalter Salzsäure gelöst, wurde der darin unlösliche $CaO + SO^3$ mit kochender Salzsäure behandelt, und dann nach einander daraus die SO^3 und der CaO nach der bekannten Methode bestimmt.

Die Menge des gefundenen $CaO + SO^3$ beträgt 0,199. In der mit etwas NO^5 versetzten Lösung ward das Fe^2O^3 mit H^3N niedergeschlagen, schnell filtrirt, in dem Filtrate unter Zusatz von Salmiak mit oxalsaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt, so wie das davon erhaltene Filtrat mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak versetzt, um die Magnesia zu fällen.

Die erhaltenen Resultate waren :

$$Fe^2O^3 = 0{,}164 \qquad Fe^2O^3\ 0{,}164$$
$$CaO+CO^2 = 3{,}958 = CaO\ \ 2{,}216$$
$$2\ MgO+PO^5 = 0{,}912 = MgO\ \ 0{,}193.$$

Im Filtrate von dem durch Kochen des Wassers ausgeschiedenen Niederschlage wurde durch Abdampfen zur Trockne die Kieselsäure erhalten. Ihr Gewicht betrug $= 0{,}157\ SiO^3$.

In der Lösung ward die Thonerde vorsichtig mit H^3N gefällt. Ihr Gewicht war $= 0{,}014\ Al^2O^3$.

Das Filtrat eingedampft und geglüht, die geglühten Alkalien gelöst, und daraus das Kali als $KCl + PtCl^2$ ausgeschieden. Die gefundenen Mengen waren :

$$KO = 0{,}120$$
$$NaO = 0{,}239.$$

Die Bestimmung der SO^3 und des Cl wurden in besonderen Wassermengen gemacht.

Sie betrugen : $SO^3 = 0{,}816$

$Cl = 0{,}084.$

Als Controlle der Analyse im Ganzen wurden die fixen Bestandtheile durch Abdampfen des Wassers direct bestimmt, und die Quantität des direct gefundenen Gewichtes mit der Summe der durch vorstehende Analyse gefundenen fixen Bestandtheile verglichen.

Das Hauptmoment der Untersuchung bildete jedenfalls die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure.

Sie wurden an der Quelle selbst vorgenommen. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde nach der von Dupasquier empfohlenen Methode für Sulphhydrometrie mit Jod gemacht; wonach eine weingeistige Jodlösung von bestimmtem Jodgehalte und Volumen in schwefelwasserstoffhaltiges Wasser gebracht Jodwasserstoff bildet, Schwefel ausscheidet, und ein Ueberschufs von Jodlösung leicht durch Stärkmehlkleister erkannt wird. Die Bestimmung wurde unterm 9., 10. und 11. April d. J. zu verschiedenen Tageszeiten und unter Beobachtung der Aufsentemperatur häufig wiederholt und immer constant gefunden.

Das Gewicht des Schwefelwasserstoffs beträgt in einem Liter 0,0068 Grm. = 3,598 CC. Schwefelwasserstoffgas.

Die Kohlensäurebestimmung wurde mit BaCl und H^3N gemacht, der Niederschlag von BaO + CO^2 und BaO + SO^3 geglüht, gewogen, und die früher bestimmte Menge SO^3 von BaO + CO^2 abgezogen.

Die Kohlensäuremenge in einem Liter Wasser ist = 1,519 Grm. CO^2.

Bestimmung der freien Kohlensäure. — Die Gesammtmenge der Kohlensäure in 1000 Theilen Wasser beträgt 1,5190

Gebundene Kohlensäure :

1) an Kalkerde . . .	0,1217	
2) an Magnesia . .	0,0195	
3) an Eisenoxydul . .	0,0037	
In Summa		0,1449

Es enthalten demnach 1000 Theile Wasser freie Kohlensäure . . . . 1,3741.

Diese 1,3741 Gewichtstheile freie Kohlensäure entsprechen (1 Theil = 1 Grm. angenommen) bei + 8°,5 C., der Temperatur des Wassers, 724,299 Cubikcentimetern.

Zusammenstellung. — 1000 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten :

A. Fixe Bestandtheile.

Chlor-Natrium	0,0109
Schwefelsaures Kali	0,0201
Schwefelsaures Natron . . .	0,0317
Schwefelsauren Kalk	0,0783
Kohlensauren Kalk	0,2774
Kohlensaure Magnesia . . .	0,0355
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,0098
Thonerde	0,0012
Kieselsäure	0,0131
Manganoxydul	Spuren.

B. Flüchtige Bestandtheile.

Schwefelwasserstoff	0,0068
Freie Kohlensäure	1,3741.

Diese entsprechen in gasförmigem Zustande (1 Theil = 1 Grm. angenommen):

Schwefelwasserstoff . .	3,598 CC.
Kohlensäure	724,299 CC.

Zur Bestimmung seltener vorkommender Körper in Mineralwässern wurden an der Quelle selbst gröfsere Mengen Wasser eingeengt.

Reactionen auf Jod und Brom lieferten negative Resultate, dagegen wurden zwei ebenfalls seltenere Körper nachgewiesen und auch quantitativ bestimmt.

Es sind diefs Arsen und Lithion.

In einem Wasservolumen von 80 Maas bad., das auf ein Minimum eingedampft worden, wurde das Arsen als Schwefel-Arsen gefällt, in Königswasser gelöst, die Arsensäure als arsensaures Magnesia-Ammoniak gefällt, und daraus das metallische Arsen berechnet.

Es wurde gefunden 0,025 ($2\,MgO + AsO^5$) = 0,012 As. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ward mit $BaO + HO$ im Ueberschufs bei Gegenwart von freiem H^3N versetzt, der überschüssige $BaO + HO$ mit $H^4NO + CO^2$ gefällt, filtrirt, wodurch alle Körper, die nicht in die Gruppe der Alkalien gehören, entfernt wurden.

Mit HCl versetzt wurde die Lösung in einer Platinschale geglüht, um alle Ammoniaksalze zu verjagen, der geglühte Rückstand in Wasser gelöst, das KCl mit $PtCl^2$ als $KCl + PtCl^2$ entfernt, das überschüssige $PtCl^2$ mit $H^4NO + CO^2$ durch Glühen reducirt, der Rückstand mit ätherhaltigem Weingeist ausgewaschen, das darin gelöste LiCl geglüht und gewogen.

Die Menge desselben betrug : 0,330 LiCl.

Ueber die Analyse der schwer zerlegbaren Cyanverbindungen;

von Dr. *P. Bolley.*

Es ist bekannt, dafs viele Doppelverbindungen des Cyans, namentlich die des Cyanzinks, Cyaneisens, Cyanmangans, Cyannickels und Cyankobalts sehr schwer zu zersetzen sind. Wer je Zerlegungen solcher Körper, sey es mit concentrirter Schwefelsäure, oder Königswasser, oder durch Erhitzung bei Luftzutritt vorgenommen hat, konnte sich überzeugen, dafs alle diese Methoden in Bezug auf Schnelligkeit und Leichtigkeit der Ausführung Vieles zu wünschen übrig lassen, des Vorschlags der Zersetzung mit Quecksilberoxyd nicht zu gedenken, weil dieser Methode es an auch nur annähernder Genauigkeit gebricht.

Ich habe gefunden, dafs das Zersetzungsverfahren, das ich in Kürze hier angeben will, äufserst einfach, fördernd und so genau ist, als man nur immer wünschen kann. Es beruht auf dem Verhalten der Cyanmetalle zu Ammoniumoxydverbindungen in der Hitze. Der Vorgang dabei ist : dafs sich Cyanammonium bildet, das sich verflüchtigt und sich dabei zum Theil zersetzt, und dafs die Basen der Cyanverbindung mit der Säure der Ammoniumverbindung vereinigt zurückbleiben.

Unter den Ammoniumsalzen habe ich zuerst den Salmiak angewendet, bei demselben aber gefunden, dafs er defshalb nicht ganz zweckmäfsig ist, weil er die Bildung von Chloriden veranlafst, die bei der zur Zersetzung erforderlichen Temperatur zuweilen, wenn auch nur zum kleineren Theil, selbst wieder zerfallen. Diefs ist z. B. beim Eisencyanid der Fall, wo das gebildete Eisenchlorid nicht selten beigemengtes Eisenoxyd enthält, das aus dem Chlorid durch Hitze entstanden, und

defshalb ein unbeliebtes Product ist, weil es sich schwer in Säuren löst. Zudem ist die reducirende Wirkung des Salmiaks eine in dieser Anwendung nicht günstige.

Dagegen zeigte sich mir das schwefelsaure Ammoniumoxyd und namentlich ein inniges Gemenge von drei Theilen desselben mit 1 Theil salpetersaurem Ammoniumoxyd als vollkommen entsprechend.

Ich zerreibe die vorher gewogene Menge der in Untersuchung zu nehmenden Cyanverbindung mit der drei- bis vierfachen Menge des genannten Salzgemisches in einer Porcellanreibschale, bringe das Pulver mittelst eines Glanzpapiers in eine kleine tubulirte böhmische Retorte, spüle den Mörser mit etwas Ammoniumsalzpulver nach und giefse auch dieses in die Retorte. Den Hals derselben schiebe ich in eine passende langhalsige Vorlage ohne weitere Dichtung. Eine gewöhnliche Weingeistlampe reicht vollkommen hin, um in wenigen Minuten, während welcher man, am Hals der Vorlage anfassend, den Retortenbauch über die Flamme hält, die Zersetzung vollkommen zu bewerkstelligen. Die Vorlage ist zu empfehlen, weil mit dem Cyanammonium und dessen Zersetzungsproducten zuweilen (nicht immer) kleine Spuren des Metalls mit übergerissen werden, das einen der mit Cyan verbunden gewesenen Bestandtheile ausmachte. Die in der Vorlage verdichtete Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale abgedampft (wenn man will zur Verflüchtigung der Ammoniumverbindungen erhitzt) und der Rückstand mit etwas Salpetersäure zersetzt. In die Retorte wird destillirtes Wasser gegeben und deren Inhalt in ein Glas ausgespült, die Retorte ausgewaschen und der Flüssigkeit Wasser (oder, wenn nöthig, etwas Salpetersäure) zugesetzt, bis man eine klare Lösung erhält, zu welcher man den Inhalt der Porcellanschale hinzufügt. In dieser Flüssigkeit wird die Bestimmung der Metalle, die sich als schwefelsaure Salze darin finden, auf die gewöhnliche Weise vorgenommen.

Solche Zersetzungen gehen so vollständig vor sich, dafs ich in der Retorte nie eine Spur von Blausäure entdecken konnte, und die dazu nöthige Hitze ist so gering, dafs nicht die geringste Gefahr für das Gelingen des Versuchs, weil etwa die Retorte springen könnte, vorhanden ist. Ich habe die nämliche Retorte zu wenigstens 15 Versuchen gebraucht. Wenn die Mischung möglichst vollständig geschehen ist, so findet bei dem genannten Verhältnifs von salpetersaurem Ammoniumoxyd nur ein Verglimmen, höchstens eine Reihe sehr unbedeutender Verpuffungen statt (namentlich bei Berlinerblau), die indefs gefahrlos sind und das Resultat des Versuches nicht beeinträchtigen. In mehreren Ferrocyan- und

Ferridcyanverbindungen, die ich in Parallelversuchen auf diese Weise zerlegte, habe ich das Eisen und Kali genau übereinstimmend bestimmt.

Pyrogallussäure im Holzessig.

Professor Pettenkofer hat die Beobachtung gemacht, dafs der etwas eisenhaltige Holzessig aus dem Condensationsapparate der Holzleuchtgasanstalten an der Luft eine grüne Farbe annimmt, die durch Zusatz eines Eisenoxydsalzes noch erhöht wird. Giefst man von diesem eisenhaltigen Holzessig einige Tropfen in 1 oder 2 Quart kalkhaltigen Brunnenwassers (es mufs so viel kohlensauren Kalk enthalten, dafs die freie Säure neutralisirt wird), so färbt sich nach einigen Minuten die Flüssigkeit blau, welche Farbe sich auf Zusatz von Ammoniak in violettroth umwandelt. Der mit etwas Eisenoxydsalz versetzte Holzessig giebt mit Ammoniak eine tiefviolettrothe Flüssigkeit. Die Substanz, welcher diese Farbenreactionen angehören, ist in neutralen Lösungen durch essigsaures Blei fällbar. Hr. August Pauli, Assistent bei Prof. Pettenkofer, hat auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung eine Untersuchung unternommen, und es ist ihm gelungen, den fraglichen Körper zu isoliren. Derselbe ist weifs, krystallisirt in feinen Nadeln, ist sehr leichtlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt sehr schwach sauer, reducirt bei gewöhnlicher Temperatur mit gröfster Leichtigkeit Silbersalze; auf dem Platinbleche erhitzt schmilzt er, verbreitet unter theilweiser Sublimation den Geruch nach frisch sublimirter Pyrogallussäure und gesteht beim Abkühlen wieder zu einer krystallinisch strahligen Masse; er verbrennt mit stark leuchtender Flamme und bietet auch im Uebrigen alle Reactionen der Pyrogallussäure dar. Hr. Pauli wird die Darstellung und Analyse dieses merkwürdigen Bestandtheiles des Holzessigs in Bälde in diesen Annalen veröffentlichen. Bei der grofsen Bedeutung der Pyrogallussäure für die Photographie ist diese neue Quelle dafür (roher Holzessig enthält etwa 2 pC. davon) von gröfstem Interesse. Aus der näheren Untersuchung wird sich auch ergeben, dafs der Gehalt des Holzessigs an Pyrogallussäure die Ursache ist, warum bisher in der Färberei die Beize mit holzessigsaurem Eisen nicht durch gewöhnliches essigsaures Eisen ersetzt werden konnte.

J. L.

Ausgegeben den 20. August 1853.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVII. Bandes drittes Heft.

Zur volumetrischen Bestimmung der Manganverbindungen;

von *Gustav Krieger*.

Gewöhnlich pflegt man bei quantitativen Analysen die Bestandtheile der zu untersuchenden Substanzen dadurch von einander zu trennen, dafs man ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien benutzt, um sie in einer gewissen Reihenfolge, die sich nach den zu trennenden Stoffen richtet, in unlösliche Verbindungen zu verwandeln und aus dem Gewichte dieser das Gewicht der in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Bestandtheile zu berechnen.

Wo sich jedoch die einzelnen Bestandtheile einer Verbindung nur schwer und unvollständig von einander trennen lassen und wo es gar nicht auf eine wirkliche Scheidung, sondern nur darauf abgesehen ist, das relative Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile zu einander zu bestimmen, wendet man eine andere Methode an. Man wägt nämlich eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Substanz ab, verwandelt sie in Verbindungen oder Zersetzungsproducte von bekannter Zusammensetzung und berechnet mit Hülfe des Aequivalentengesetzes aus dem ursprünglichen Gewichte und dem spätern Gewichte jener Verbindungen oder Zer-

setzungsproducte das relative Verhältnifs der Bestandtheile selbst.

Analysen der letzteren Art nennt man indirecte, im Gegensatz zu den ersteren, den directen.

Auf einem Verfahren der letzteren Art beruht die neuerdings von Prof. Bunsen angegebene volumetrische Methode zur Bestimmung vieler Substanzen, die bisher nur unvollständig und schwierig oder selbst noch gar nicht mit Schärfe getrennt werden konnten. Namentlich giebt diese Methode ein Mittel an die Hand, die höheren Oxydationsstufen des Mangans und ähnlicher Metalle mit Leichtigkeit zu unterscheiden und quantitativ zu ermitteln. Ich habe daher mit Hülfe jener Methode auf Prof. Bunsen's Veranlassung in dessen Laboratorium den Einflufs zu ermitteln gesucht, den die verschiedenen basischen Oxyde in höherer Temperatur auf das beim Glühen an der Luft entstehende Manganoxydoxydul ausüben, um nicht sowohl die Natur dieser Oxydationsstufen selbst, als ganz insbesondere auch die Formeln festzustellen, welche sich für jeden Fall der einzelnen Mangantrennungen ergeben.

Da die nachfolgenden Untersuchungen ohne die Kenntnifs jener Methode unverständlich bleiben würden, so will ich dieselbe zuvor kurz anführen.

Das Princip, welches dem ganzen Verfahren zu Grunde liegt, läuft einfach darauf hinaus, dafs man eine den zu bestimmenden Stoffen äquivalente Menge Jod aus einer Lösung von Jodkalium ausscheidet und dieses mittelst schwefliger Säure titrirt.

Die Ausscheidung des Jods aus der Jodkaliumlösung geschieht dadurch, dafs man aus der zu untersuchenden Substanz mittelst Salzsäure Chlor entwickelt und dieses in die Jodkaliumlösung leitet, wobei jedes Aequivalent Chlor ein Aequivalent Jod frei macht.

Man sieht hieraus, dafs sich die Methode nur auf eine gewisse Klasse von Stoffen anwenden läfst, nämlich nur auf solche, in denen wenigstens Ein Bestandtheil mit Salzsäure behandelt Chlor entwickelt.

Um das ausgeschiedene Jod mittelst schwefliger Säure zu bestimmen, bedarf man einer genau titrirten Lösung von Jod in Jodkalium, die auf die in Prof. Bunsen's Abhandlung näher beschriebene Art bereitet und mit doppelt-chromsaurem Kali genau auf ihren Gehalt an freiem Jod geprüft wird. Die angewandte schweflige Säure darf auf 10,000 Theile Wasser höchstens 3 bis 4 Theile schwefliger Säure enthalten. Aufserdem bedarf man noch einer sehr verdünnten Lösung von Stärke, die vollkommen klar seyn mufs und nicht, wie man es mitunter angeführt findet, mit Alkohol versetzt seyn darf. Am besten bereitet man sie jedesmal frisch.

Die Bestimmung des Mangansuperoxyds geschieht einfach auf folgende Weise: man wägt einige Decigramm der Probe in einem kleinen Kölbchen ab, füllt dasselbe zu zwei Dritteln mit reiner concentrirter Salzsäure an und leitet vermittelst eines Ableitungsrohres, das mit dem Kölbchen durch ein vulkanisirtes Kautschuckrohr verbunden ist, das beim Erhitzen sich entwickelnde Chlorgas in die Jodkaliumlösung. Ein Aequivalent Superoxyd scheidet dabei ein Aequivalent Chlor, und dieses wiederum ein Aequivalent Jod ab, welches in der überschüssigen Jodkaliumlösung gelöst bleibt und die vorher völlig farblose Flüssigkeit braun färbt.

Nachdem die Chlorentwickelung aufgehört hat, giefst man die Lösung, die das ausgeschiedene Jod enthält, in ein grofses Becherglas und setzt dazu so viele der in einem Stöpselcylinder abgemessenen schwefligsauren Normalflüssigkeit, dafs die braune Farbe vollkommen verschwindet, wobei man die

an den Wänden des Cylinders adhärirende Säure jedesmal mit destillirtem Wasser nachspült, das Mefsgefäfs aber vor jeder neuen Füllung mit der schwefligsauren Flüssigkeit ausschwenkt.

Nun kommt es noch darauf an, den Ueberschufs der zugesetzten schwefligen Säure zu bestimmen. Dieses geschieht nach Zusatz von 3 bis 4 Cubikcentimeter Stärkelösung durch Zutröpfeln der titrirten Jodflüssigkeit. Sind bis zum Eintritt der Bläuung t' Burettengrade nothwendig und sind in einem Burettengrade a Jod enthalten, so beträgt die zur Zerstörung der n Mafse schwefliger Säure erforderliche Jodmenge $z + a \,.\, t'$, wobei z die dem Mangansuperoxyd äquivalente Menge des ausgeschiedenen Jods bezeichnet. Ermittelt man dann mit der Burette die Jodmenge $a \,.\, t$, welche zur Zerstörung von einem Mafs schwefliger Säure nöthig ist, so ergiebt sich :

$$z + a \,.\, t' = n \,.\, a \,.\, t \text{ und}$$
$$z = a\,(nt - t').$$

Da ein in Freiheit gesetztes Aequivalent Jod genau einem Aequivalent Mangansuperoxyd entspricht, so ist ferner :

$$MnO_2 : J = x : a\,(nt - t') \text{ und}$$
$$x = \frac{a\,(nt - t')\,MnO_2}{J} \qquad (I).$$

In 100 Theilen der Probe sind daher an Superoxyd enthalten :

$$\frac{100}{A} \,.\, \frac{a\,(nt - t')\,.\,MnO_2}{J}.$$

In ganz ähnlicher Weise ergiebt sich die Gleichung zur Bestimmung des Manganoxydoxyduls, das sich beim Glühen aus allen Oxydationsstufen des Mangans an der Luft bilden kann. Sie ist :

$$x = \frac{a\,(nt - t')\,Mn_3O_4}{J} \qquad (II).$$

Könnte man annehmen, dafs die Bildung des Manganoxydoxyduls aus den übrigen Oxydationsstufen des Mangans durch Glühen an der Luft unter allen Umständen vor sich ginge, so würde der Mangangehalt stets nach der zuletzt entwickelten Formel gefunden werden können, wenn nur die zu untersuchende Verbindung vor der volumetrischen Bestimmung hinlänglich lange bei Luftzutritt einer höheren Temperatur ausgesetzt wurde. Allein es scheint nicht unmöglich, dafs die Zusammensetzung des Manganoxydoxyduls sich bei höherer Temperatur unter dem Einflusse stärkerer Basen dadurch ändert, dafs die stärkere Basis Manganoxydul verdrängt und dieses dabei in Oxyd übergeht. Für diesen Fall würde die zuletzt erwähnte Formel durch die nachstehende auf Manganoxyd berechnete Gleichung zu ersetzen seyn :

$$x = \frac{a\,(nt - t') \,.\, \dot{Mn}_2O_3}{J} \qquad (III).$$

Es bedarf daher einer besonderen Untersuchung, um zu entscheiden, in welchem Falle die zweite und in welchem die dritte Formel angewendet werden mufs. Zur Lösung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt :

I. *Bestimmung des Mangans in Verbindung mit Eisen.*

Wenn eine Auflösung Mangan und Eisen enthält, so läfst sich der Gehalt an Mangan sehr leicht auf folgende Weise in derselben bestimmen : man fällt beide Metalle, das Eisen als Oxyd, durch kohlensaures Natron und digerirt die Fällung einige Zeit auf der Kapelle, damit alle überschüssige Kohlensäure ausgetrieben und die Basen vollständig gefällt werden. Der wohlausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und geglüht. Man bestimmt nun in den so erhaltenen gemengten Oxyden den Mangangehalt, indem man eine bestimmte Menge A davon abwägt, dieselbe in das Kölbchen bringt, mit Salzsäure Chlor daraus entwickelt und dieses in die Jodkalium-

lösung leitet. Das ausgeschiedene Jod wird dann auf die angegebene Weise titrirt.

Es wurde zunächst ein Gemenge von Eisenoxyd und kohlensaurem Manganoxydul bereitet. Das erstere wurde auf folgende Weise erhalten: reiner Klaviersaitendraht wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung von der ausgeschiedenen Kieselerde und Kohle getrennt, durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und geglüht.

Das bei diesen wie bei allen folgenden Versuchen angewandte Manganoxydoxydul wurde aus schwefelsaurem Manganoxydul bereitet, welches vollkommen von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Kobaltoxyd frei und noch aufserdem durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt war. Die Lösung des Salzes wurde durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet und bei Luftzutritt andauernd geglüht.

Ein Gemenge von 0,1898 dieses Manganoxydoxyduls und von 0,1901 Grm. Eisenoxyd wurden in Salzsäure gelöst, durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag eine Zeit mit der darüber stehenden Flüssigkeit digerirt, dann durch Decantation und später auf dem Filter mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, bei Luftzutritt längere Zeit geglüht und die erhaltene wasserfreie Masse in einem wohlverschlossenen Probirröhrchen aufbewahrt. 0,3408 Grm. dieses Gemenges dienten zur Analyse, bei der folgende Rechnungselemente gefunden wurden:

$$n = 2. \quad t' = 29{,}2. \quad t = 49{,}3. \quad a = 0{,}002685.$$
$$A = 0{,}3408.$$

Substituirt man diese Werthe in die Formel II, so erhält man:

	Gefunden	Angewandt
Mn_3O_4	49,92	49,96
Fe_2O_3	50,08	50,04
	100,00	100,00.

Der Versuch beweist, dafs das Manganoxydoxydul beim Glühen mit Eisenoxyd in seiner Zusammensetzung keine Veränderung erleidet.

II. *Bestimmung des Mangans in Verbindung mit Thonerde.*

Die Thonerde, welche zu dem Versuche diente, war folgendermafsen bereitet : eine Auflösung von reinem, eisenfreiem Alaun wurde in der Hitze durch überschüssiges kohlensaures Natron gefällt und eine Zeit lang damit digerirt, um die sich bildende basisch-schwefelsaure Thonerde möglichst zu zerstören. Der wohlausgewaschene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt und stark geglüht.

Eine Auflösung, die aus 0,5381 Manganoxydoxydul und aus 0,4054 dieser Thonerde bereitet war, wurde durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag eine Zeit lang mit der Flüssigkeit digerirt, durch Decantation und später auf dem Filter gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Zur volumetrischen Analyse dienten 0,8358 Grm., welche folgende Rechnungselemente gaben :

$$n = 5. \quad t' = 42{,}9. \quad t = 47{,}5. \quad a = 0{,}002685.$$

Substituirt man diese Werthe in die Formel II, so erhält man :

	Gefunden	Angewandt
Mn_3O_4	57,05	57,02
Al_2O_3	42,95	42,98
	100,00	100,00.

Es erleidet also auch in diesem Falle das Manganoxydoxydul beim Glühen mit der Thonerde keine Veränderung, und es scheint daher die Folgerung gerechtfertigt, dafs diejenigen Basen, die 3 Atome Sauerstoff enthalten, überhaupt keine Veränderung in der Zusammensetzung des Manganoxydoxyduls bei dem Glühen mit demselben hervorbringen.

III. *Bestimmung des Mangans neben Beryllerde.*

0,1500 Grm. reine Beryllerde und 1,2136 Manganoxydoxydul gaben, in Salzsäure gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt, einen weifsen Niederschlag, der beim Glühen die Farbe des reinen Manganoxydoxyduls annahm. 0,2502 Grm. zur volumetrischen Analyse angewandt gaben nachstehende numerische Werthe :

$$n = 2. \quad t' = 43{,}3. \quad t = 46{,}4. \quad a = 0{,}0027272.$$
$$A = 0{,}2502.$$

Substituirt man diese Werthe in die Formel II, so ergiebt sich folgendes Verhältnifs :

	Angewandt	Gefunden
Mn_3O_4	88,99	89,03
BeO	11,01	10,97
	100,00	100,00.

Da, wie ich gleich zeigen werde, das Manganoxydoxydul beim Glühen mit stärkeren, 1 Atom Sauerstoff haltenden Basen in Oxyd übergeht, so schliefst sich daher Beryllerde in ihrem Verhalten gegen Manganoxyduloxyd mehr den Oxyden an, welche auf 2 Atome Metall 3 Atome Sauerstoff enthalten.

IV. *Bestimmung des Mangans neben Kupfer.*

Zur Bereitung des Kupferoxyds wurde reiner Kupferdraht in Salpetersäure gelöst, das salpetersaure Salz zur Trocknifs eingedampft und bis zur völligen Zerstörung der Säure geglüht. 0,2232 dieses Kupferoxyds mit 0,1267 Grm. Manganoxydoxydul in Salzsäure gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt, gaben einen Niederschlag, der mit kochendem Wasser erst durch Decantation und dann auf dem Filtrum gut ausgewaschen, getrocknet und bei Luftzutritt geglüht wurde. Von demselben dienten 0,2824 Grm. zur volumetrischen

Analyse, aus welcher sich folgende Rechnungselemente ergaben:

$n = 2. \quad t' = 55{,}5. \quad t = 56{,}9. \quad a = 0{,}0027272.$

Substituirt man diese Werthe in die Formel II, so wird x stets $1\frac{1}{4}$mal zu grofs erhalten. Nach der Formel III dagegen ergab sich folgende Uebereinstimmung:

	Gefunden	Angewandt
Mn_2O_3	35,23	35,41
CuO	64,77	64,59
	100,00	100,00.

Hieraus ersieht man, dafs das Kupferoxyd als stärkere Basis wirklich an die Stelle des Manganoxyduls tritt, wobei letzteres vollständig in Oxyd verwandelt wird.

Man erhält also hier auf künstlichem Wege eine analoge Verbindung, wie sie wahrscheinlich im Crednerit und in der Kupferschwärze natürlich vorkommt.

V. *Bestimmung des Mangans in Verbindung mit Blei.*

Die Bestimmung des Mangans neben Blei geschieht ebenso, wie eben beim Kupferoxyd angegeben ward. Man fällt beide Metalloxyde aus ihrer Auflösung durch kohlensaures Natron, wascht den Niederschlag mit kochendem Wasser gut aus, trocknet ihn und glüht ihn zuletzt in einem Porcellantiegel. Das zu den Versuchen angewandte Bleioxyd war aus reinem Blei dargestellt, welches ich durch Glühen von essigsaurem Bleioxyd erhalten hatte. Die Lösung des Bleies in Salpetersäure wurde durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Eine Lösung von 0,2700 dieses Bleioxyds und 0,1858 Mn_3O_4 in Salzsäure gab durch Fällung mit $\dot{N}a\ddot{C}$ ein kohlensaures Oxydgemenge von heller Farbe, das nach langem Glühen an der Luft eine dunkle, gelblichbraune Masse

bildete. 0,4619 Grm. davon gaben, bei dem nachstehenden Versuch benutzt, folgende numerische Werthe :

$n = 2. \quad t' = 56{,}5. \quad t = 84{,}2. \quad a = 0{,}0027272.$

Nach der Formel III berechnet ergab sich folgendes Resultat :

	Gefunden	Angewandt
Mn_2O_3	41,17	41,67
PbO	58,83	58,33
	100,00	100,00.

Das Blei tritt also auch als stärkere Basis an die Stelle des in Oxyd übergehenden Manganoxyduls.

VI. *Bestimmung des Mangans in Verbindung mit Cadmium.*

Beim Glühen mit Cadmiumoxyd wird ebenfalls alles Manganoxydoxydul in Oxyd verwandelt, indem das Cadmiumoxyd an die Stelle des Oxyduls tritt. Aus einer Auflösung, die Cadmium und Mangan enthält, fällt man daher ebenfalls beide Metalle durch kohlensaures Natron und verfährt ganz so, wie es bei der Scheidung des Mangans von Kupfer und von Blei angegeben ist. Das zu dem Versuche angewandte Cadmiumoxyd war aus reinem Cadmium bereitet. 1,4149 Grm. dieses Cadmiumoxyds mit 0,2166 Manganoxydoxydul zusammen in Salzsäure gelöst und mit $\dot{Na}\ddot{C}$ gefällt gaben einen hellen Niederschlag, der nach dem Glühen ein dunkelbraunrothes Pulver bildete. Von diesem Pulver dienten 0,9402 Grm. zur Analyse, die folgende Rechnungselemente lieferte :

$n = 2. \quad t' = 21{,}8. \quad t = 48{,}9. \quad a = 0{,}0027272.$

Substituirt man diese Werthe in die Formel III, so ergiebt sich :

	Gefunden	Angewandt
Mn_2O_3	13,87	13,66
CdO	86,13	86,34
	100,00	100,00.

VII. *Bestimmung des Mangans in seinen Verbindungen mit Wismuth.*

Das zu dem Versuche benutzte Wismuthoxyd war durch Glühen von reinem kohlensaurem Wismuthoxyd bereitet. 0,3624 Grm. desselben wurden in Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,2477 Grm. Manganoxyduloxyd in Salzsäure vermischt, beide Metalle durch kohlensaures Natron kochend gefällt und der Niederschlag eine Zeit lang mit der darüber stehenden Flüssigkeit digerirt. Nachdem derselbe durch Decantation und nachher noch auf dem Filter mit kochendem Wasser gut ausgewaschen war, wurde er getrocknet, bei Luftzutritt geglüht und davon 0,6177 Grm. zur volumetrischen Analyse angewandt. Diese gab folgende Werthe :

$n = 2.$ $t' = 52,9.$ $t = 100,9.$ $a = 0,0027272.$

Daraus ergiebt sich nach der Formel III :

	Gefunden	Angewandt
Mn_2O_3	41,36	41,41
BiO_3	58,64	58,59
	100,00	100,00.

Das Wismuthoxyd übt also beim Glühen auf das Manganoxyduloxyd denselben Einfluſs wie das Kupferoxyd, Bleioxyd und Cadmiumoxyd aus und reiht sich daher in dieser Beziehung mehr den stärkeren Basen von der Form RO als den schwächeren Verbindungen R_2O_3 an.

VIII. *Bestimmung des Mangans in Verbindung mit Zink.*

Das zu dem Versuche angewandte Zinkoxyd war aus reinem destillirtem Zink, in welchem sich keine anderen Metalle nachweisen lieſsen, bereitet. Die Lösung des Metalls in Salpetersäure wurde durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Von diesem Zinkoxyd wurden

0,3904 Grm. mit 0,3733 Grm. Manganoxyduloxyd zusammen in Salzsäure gelöst, die Lösung kochend durch kohlensaures Natron gefällt, die Fällung eine Zeit lang in der Wärme digerirt, dann gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Zur volumetrischen Analyse dienten 0,4754 Grm., welche folgende Rechnungselemente lieferten:

$$n = 2. \quad t' = 32{,}1. \quad t = 85{,}8. \quad a = 0{,}002685.$$
$$A = 0{,}4754.$$

Substituirt man diese Werthe in die Gleichung III, so erhält man:

	Gefunden	Angewandt
Mn_2O_3	49,60	49,72
ZnO	50,40	50,28
	100,00	100,00.

Zu einem zweiten Versuche wurden 0,1992 Grm. Zinkoxyd und 0,2838 Grm. Manganoxyduloxyd aufgelöst und auf die eben beschriebene Art und Weise behandelt. Die zur Analyse angewandten 0,4278 Grm. lieferten folgende Rechnungselemente:

$$n = 2. \quad t' = 14{,}9. \quad t = 67{,}3. \quad a = 0{,}002685.$$
$$A = 0{,}4278.$$

Nach der Formel III berechnet ergab sich:

	Gefunden	Angewandt
Mn_2O_3	59,53	59,57
ZnO	40,47	40,43
	100,00	100,00.

Das Mn_3O_4 geht daher bei dem Glühen mit innig beigemengtem Zinkoxyd ebenfalls vollständig in Mn_2O_3 über.

IX. *Bestimmung des Mangans neben Magnesia.*

Zur Bereitung der Magnesia wurde reine schwefelsaure Talkerde, die ganz frei von Eisenoxyd und von Erden war, aufgelöst und durch kohlensaures Natron gefällt, der Nieder-

schlag mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Ein Gemenge aus der so erhaltenen Magnesia und aus Manganoxydoxydul in Salzsäure gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt gab einen weifsen Niederschlag, der durch Decantation und auf dem Filtrum mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht wurde. 0,2936 Grm. dieses so erhaltenen Gemenges wurden erst zur volumetrischen Analyse angewandt und nachher die im Kölbchen bleibende salzsaure Lösung von Mangan und Magnesia noch einer Gewichtsanalyse unterworfen. Die Titrirung ergab folgende numerische Werthe :

$n = 2.$ $t' = 52{,}8.$ $t = 84{,}2.$ $a = 0{,}002685.$

Die Gewichtsanalyse lieferte 0,1874 Manganoxydoxydul und 0,2707 pyrophosphorsaure Magnesia, was 0,1938 Manganoxyd und 0,0992 Magnesia entspricht. Substituirt man die bei der Titrirung erhaltenen Rechnungselemente in die Formel III, so erhält man folgende Zahlen :

	Volumetrisch bestimmt	Gewichtsanalyse
Mn_2O_3	66,54	66,01
MgO	33,46	33,78
	100,00	99,79.

Das Manganoxyd spielt also auch in diesem Falle ganz die Rolle einer Säure.

X. *Bestimmung des Mangans neben Baryt.*

Um ein ganz reines Barytsalz zu erhalten, wurde Chlorbarium 5- bis 6mal mit Alkohol ausgezogen, dann in Wasser gelöst, zweimal umkrystallisirt und zuletzt gelinde geglüht. Ein Gemenge von Manganoxydoxydul und Chlorbarium gab, in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron einen weifsen Niederschlag, der beim Glühen eine dunkelbraunrothe Farbe annahm. 0,4597 davon ergaben bei der volumetrischen Prüfung :

$n = 2. \quad t' = 41{,}1. \quad t = 79{,}9. \quad a = 0{,}002685.$

$A = 0{,}4597.$

Aus der bei der volumetrischen Analyse im Kölbchen bleibenden salzsauren Lösung von Mangan und Baryt wurden 0,1942 Grm. Manganoxydoxydul und 0,3715 schwefelsaurer Baryt erhalten, was einer Menge von 0,2008 Manganoxyd und 0,3141 kohlensaurem Baryt entspricht. Es ergiebt sich daher bei der Gewichtsanalyse 0,0552 Grm. mehr, als die angewandte Menge betrug. Dieses rührt daher, dafs der kohlensaure Baryt für jedes Aequivalent des vorhandenen Manganoxyds ein Atom Kohlensäure verliert, während derselbe als unverändertes kohlensaures Salz in Rechnung gebracht wurde. Berechnet man aus den bei der Titrirung erhaltenen Werthen nach der Formel III die Menge des Manganoxyds, so erhält man 0,2006 Grm. Diese 0,2006 Grm. Manganoxyd müssen aber 0,0551 Grm. Kohlensäure austreiben, also in der That genau so viel, als dem oben gefundenen Gewichtsüberschufs entspricht.

Die untersuchte Masse enthielt demnach :

	Volumetrisch bestimmt	Gewichtsanalyse
Mn_2O_3	43,63	43,67
BaO	41,72	41,75
$BaO + CO_2$	14,65	14,55
	100,00	99,97.

XI. *Bestimmung des Mangans neben Strontian.*

Um ein vollkommen reines Strontiansalz zu erhalten, wurde Chlorstrontium in Alkohol gelöst, wobei etwas Chlorbarium zurückblieb, die alkoholische Lösung zur Trocknifs eingedampft, in Wasser gelöst, durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, wieder in Salpetersäure gelöst und das zur Trocknifs eingedampfte salpetersaure Salz wiederholt mit Alkohol extrahirt, um die letzten Spuren von

Kalkerde zu entfernen. Aus dem so gereinigten Salze wurde durch kohlensaures Ammoniak eine Fällung von kohlensaurem Strontian bereitet. Ein Gemenge von diesem kohlensauren Strontian mit Manganoxydoxydul gab, in Salzsäure gelöst, mit $\dot{N}a\ddot{C}$ einen Niederschlag, der wie die früheren Fällungen behandelt wurde. 0,4239 Grm. desselben dienten zur volumetrischen Analyse, die folgende numerische Werthe lieferte:

$$n = 1. \quad t' = 0{,}8. \quad t = 72{,}9. \quad a = 0{,}002685.$$
$$A = 0{,}4239.$$

Nach der Formel III berechnet erhält man hieraus 0,1218 Grm. Manganoxyd. Die Gewichtsanalyse der im Kölbchen bleibenden Lösung von Mangan und Strontian gab 0,1167 Mn_3O_4 und 0,4163 schwefelsauren Strontian, was einer Menge von 0,1207 Manganoxyd und 0,3346 kohlensaurem Strontian entspricht. Man erhält also auch in diesem Falle bei der Gewichtsanalyse 0,0314 Grm. mehr als die angewandte Menge betrug, und zwar aus ganz demselben Grunde, wie bei der Bestimmung des Mangans neben kohlensaurem Baryt. Jedes Aequivalent Manganoxyd treibt nämlich ein Aequivalent Kohlensäure aus. Vergleicht man die Resultate der Titrirung mit der Gewichtsanalyse, so erhält man:

	Volumetrisch bestimmt	Gewichtsanalyse
Mn_2O_3	28,60	28,37
SrO	18,49	18,42
$SrO + CO_2$	52,91	52,70
	100,00	99,49.

XII. *Bestimmung des Mangans neben der Kalkerde.*

Um reine Kalkerde darzustellen wurde Kreide in Salzsäure gelöst, aus der Lösung Eisen und Thonerde durch Ammoniak gefällt und zu dem Filtrat kohlensaures Ammoniak gesetzt. Der wohlausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet und längere Zeit stark geglüht. Ein Gemenge aus

der so erhaltenen Kalkerde und aus Manganoxydoxydul wurde in Salzsäure gelöst und auf die gewöhnliche Weise behandelt. Da jedoch der kohlensaure Kalk beim Glühen einen Theil seiner Kohlensäure verliert, so wurde der geglühte Niederschlag vor der volumetrischen Analyse im Wasserbade einer Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak unterworfen, um die beim Glühen ausgetriebene Kohlensäure wieder zu ersetzen. Von der so behandelten Masse dienten 0,5723 Grm. zur Analyse, aus welcher sich folgende Rechnungselemente ergaben :

$$n = 4. \quad t' = 41{,}6. \quad t = 51{,}2. \quad a = 0{,}0027272.$$
$$A = 0{,}5723.$$

Nach der Formel III berechnet erhält man hieraus 0,2801 Manganoxyd und 0,2922 Kalk und kohlensauren Kalk. Die Gewichtsanalyse ergab 0,2721 Manganoxydoxydul und 0,3694 kohlensauren Kalk, im Ganzen also 0,0785 Grm. mehr, als der Annahme entspricht, dafs die gesammte Kalkerde als kohlensaures Salz in dem Gemenge vorhanden war. Nimmt man an, dafs das vorhandene Manganoxyd sein Aequivalent Kohlensäure austreibt und sich mit dem frei gewordenen Kalk an der Stelle der Kohlensäure verbindet, so müssen 0,2721 Manganoxydoxydul, die sich beim Glühen mit der kohlensauren Kalkerde in 0,2814 Oxyd verwandeln, 0,0774 Grm. Kohlensäure austreiben, mithin fast ganz genau so viel, als der obigen Annahme zufolge wirklich ausgetrieben wurde. Die Versuche gaben folgende Zahlen :

	Volumetrisch bestimmt	Gewichtsanalyse
Mn_2O_3	48,94	49,23
CaO	17,13	17,45
$CaO + CO_2$	33,93	33,37
	100,00	100,05.

Man kann die Eigenschaft des Manganoxydoxyduls, beim Glühen mit stärkeren Basen in Oxyd überzugehen, sehr gut zur Darstellung der letzteren Oxydationsstufe anwenden. Wenn man nämlich den Verbindungen des Manganoxyds mit Basen die letzteren durch eine schwache, das Manganoxyd nicht zersetzende Säure entzieht, so erhält man das reine Oxyd als Rückstand. Die Zinkverbindung eignet sich zu diesem Zweck am besten, da sich das Zinkoxyd selbst nach dem starken Glühen noch leicht durch Essigsäure extrahiren läfst. 0,2957 Grm. eines so erhaltenen, bei 150° getrockneten Productes gaben folgende Zahlenwerthe :

A = 0,2957. n = 3. t' 46,6. t = 73,5. a = 0,002685.

Nach der Formel III erhält man hieraus für x den Werth 0,2938, der sehr wenig von A abweicht.

Hält man die Stellung, welche dem Manganoxyde bisher in der Oxydationsreihe des Mangans angewiesen worden ist, mit dem chemischen Verhalten desselben zusammen, soweit sich dasselbe aus den vorstehenden Versuchen ergiebt, so läfst es sich nicht verkennen, dafs diese Substanz ganz im Gegensatz mit der bisherigen Annahme weit mehr die Rolle einer Säure als die einer Basis spielt. Von den Salzen, in denen das Manganoxyd als Basis auftritt, sind fast nur die schwefelsaure Verbindung und deren Doppelsalze bekannt. Alle diese Verbindungen zeigen einen so geringen Grad von Beständigkeit, dafs sie nur zum Theil und immer nur mit grofsen Schwierigkeiten krystallisirt erhalten werden können, und dafs schon eine blofse Verdünnung mit Wasser oder eine geringe Temperaturerhöhung hinreicht, die Verwandtschaft der Säure zur Basis aufzuheben. Dagegen zeigen die eben beschriebenen Salze, worin das Manganoxyd als Säure auftritt, eine solche Beständigkeit, dafs sie selbst in der starken Rothglühhitze der Zersetzung vollkommen widerstehen. Nimmt man noch hinzu, dafs diese Oxydationsstufe den angeführten

Versuchen zufolge sogar die Kohlensäure austreiben und ersetzen kann, so mufs man die Ueberzeugung gewinnen, dafs dieselbe eher manganige Säure als Manganoxyd genannt zu werden verdient.

Fafst man das Resultat dieser Versuche zusammen, so ergiebt sich leicht der Weg, den man bei der volumetrischen Bestimmung der mit andern Körpern gemengten Manganoxyde zu befolgen hat. Weifs man, dafs neben der Manganverbindung nur noch Eisenoxyd oder Thonerde vorhanden ist, so genügt es, die Verbindung einfach an der Luft zu glühen und die bei der volumetrischen Prüfung erhaltenen Zahlenresultate in die Formel II zu substituiren. Ist eines der andern oben betrachteten Oxyde vorhanden, und darf man überzeugt seyn, dafs dessen Menge mehr als ausreicht, um ein manganigsaures Salz zu bilden, so führt man den Versuch auf dieselbe Weise aus, wendet aber die Formel III zur Berechnung an.

Ist endlich die vorhandene Basis unzureichend zur Bildung eines manganigsauren Salzes, oder kennt man die Menge derselben nicht, so löst man eine gewogene Probe P mit einer die Hälfte ihres Gewichts betragenden Menge Zinkoxyd (N) auf, fällt mit kohlensaurem Natron, bestimmt die Menge des Niederschlags nach längerem Glühen desselben an der Luft und wendet von diesem Niederschlag das Gewicht p zur Prüfung an. Bezeichnet man die bei dieser volumetrischen Prüfung gefundenen Elemente wie oben, so ergiebt sich der Procentgehalt an Manganoxyd in der Probe P aus der Formel :

$$x = \frac{100\,N}{P\,p} \times \frac{a\,(nt - t')\,Mn_2O_3}{J}.$$

Ueber den Kaffee als Getränk in chemisch-physiologischer Hinsicht;

von Dr. *Julius Lehmann.*

(Schlufs der S. 217 abgebrochenen Abhandlung.)

Nach Beendigung dieser Untersuchung suchte ich nun die Wirkungsweise des empyreumatischen Oels auf den Organismus kennen zu lernen; ich versetzte defshalb den G. M. nochmals in die Normaldiät, bis die Quantitäten der Ausscheidungsproducte wieder ihren Höhepunkt erreicht hatten, und gab ihm dann anstatt des Wassers diese empyreumatischen Stoffe des Kaffees zu trinken. Um diese zu erhalten, destillirte ich eine gewisse Quantität gerösteter Kaffeebohnen so lange mit Wasser, bis der Rückstand geruchlos geworden war.

Das Destillat besafs genau den Geruch und Geschmack wie Kaffeeabsud.

Der G. M. erhielt davon täglich 4 Gläser, worin sich ungefähr das empyreumatische Oel von 4 Loth gerösteten Kaffeebohnen befand.

Untersuchungen des Harns von G. M. nach Genufs des empyreumatischen Oels des Kaffees.

Datum	Cub. Cent. Urin	Reaction	Besondere Eigenschaften	Phosphorsäure	Chlornatrium	Harnstoff
Juli 8.	1526	sauer	weingelb, klar	4,250	8,676	26,647
9.	1689	„	„ „	4,321	10,303	26,910
10.	1630	„	„ „	3,718	9,325	23,025
11.	1744	„	„ „	3,528	12,356	21,840
12.	1650	„	„ „	3,486	8,730	19,536
13.	1943	„	„ „	3,402	10,641	19,800
14.	1820	„	„ „	3,501	9,501	19,771
	7157			13,917	41,228	80,947

Im Mittel pro Tag :

1789 CC. Urin, 3,479 Phosphorsäure, 10,307 Chlornatrium, 20,271 Harnstoff.

Die Einnahme des Destillats brachte eine angenehme Aufregung und einen gelinden Schweifs im Körper des G. M. hervor, und das nüchterne Gefühl verschwand wie bei Genufs von Kaffeeabkochung vollkommen. Die Wirkung des empyreumatischen Oels auf die Hirnthätigkeit schien sich weniger auf die Phantasie wie gerade auf den Verstand zu äufsern, was ich später durch mehrere andere Versuche noch bestätigt fand. Den Wassergehalt des Harns sieht man im Ganzen sich wieder vermehren, während eine bedeutende Verminderung der Phosphorsäure, hauptsächlich aber des Harnstoffs eingetreten ist. Auf die quantitativen Verhältnisse des Chlornatriums schien dasselbe keinen Einflufs zu haben. Die eingetretene bedeutende Verminderung der festen Bestandtheile im Harn nach Genufs von empyreumatischem Oel zeigt, dafs dasselbe stärker auf die Verlangsamung des Stoffwechsels einwirkt, wie das Caffeïn, und ihm demnach diese Wirkung des Kaffeeabsudes hauptsächlich zuzuschreiben ist.

Bei einer doppelten Dosis von Destillat, die ich dem G. M. zu trinken gab, bekam er Congestionen, starken Schweifs und Schlaflosigkeit.

Bei zwei anderen Individuen, denen ich ebenfalls einigemal von dem Destillat zu trinken gab, zeigten sich ganz ähnliche Wirkungen wie bei G. M., aber nebenbei bekamen sie kurz nach Einnahme derselben Stuhlentleerungen. Es scheint demnach, dafs es diese empyreumatischen Stoffe sind, welchen die häufige Wirkung des Kaffeeabsudes, die Darmbewegung zu beschleunigen, noch zugeschrieben werden mufs.

Werden nun alle Resultate der Untersuchungen und Beobachtungen zusammengefafst, so geht aus ihnen hervor :

1) Dafs der Genufs von Kaffeeabsud zwei Hauptwirkungen auf den Organismus ausübt, die in ihrer Art wohl schwer mit einander in Einklang zu bringen sind, nämlich : das Gefäfs- und Nervensystem in eine gröfsere Thätigkeit zu versetzen, während es die Umsetzung der Formbestandtheile bedeutend verlangsamt.

2) Dafs die das Gefäfs- und Nervensystem erregende Wirkung des Kaffeeabsudes und so die für uns sehr werthvollen Eigenschaften desselben : den durch angestrengte Thätigkeit ermattenden Geist wieder neu zu beleben, überhaupt demselben eine gröfsere Elasticität zu ertheilen, zum Nachdenken zu stimmen, sowie ein allgemeines Gefühl von Wohlbehagen und Aufheiterung hervorzubringen — nur durch die gegenseitige Modification der speciellen Wirkungen des darin enthaltenen empyreumatischen Oels und des Caffeïns hervorgerufen werden.

3) Dafs die Verlangsamung des Stoffwechsels, welche diese Abkochung im Körper verursacht, hauptsächlich eine Wirkung des empyreumatischen Oels ist, welche das Caffeïn nur dann mit Letzterem theilt, wenn es in gröfseren Quantitäten darin enthalten ist.

4) Dafs vermehrte Herzthätigkeit, Zittern, Harndrang, Kopfschmerzen, der eigenthümlich berauschte Zustand, Delirium u. s. w. Wirkungen des Caffeïns sind.

5) Dafs eine vermehrte Function der Schweifsdrüsen und der Nieren, die beschleunigte Darmbewegung, eine erhöhte Thätigkeit des Verstandes, welche allerdings bei stärkeren Dosen in einen ungeregelten Gedankengang ausarten kann und Congestionen, Unruhe und Schlaflosigkeit hervorbringt, durch das empyreumatische Oel hervorgerufen werden.

Ist die Kaffeeabkochung zu stark, d. h. hat man sie auf die Weise bereitet, dafs sich darin eine für den Organismus zu grofse Quantität des empyreumatischen Oels oder des

Caffeïns vorfindet, so treten die speciellen Wirkungen der einen oder der andern Substanz deutlich hervor und wir empfinden dann Zittern, gröſsere Herzthätigkeit oder Congestionen u. s. w.

Werfen wir nun nochmals einen Blick zurück auf die beiden Hauptwirkungen des Kaffees, die wir bei einer Reihe anderer Substanzen ebenfalls zum Vorschein kommen sehen, nur in modificirter Weise, wie bei Thee, Kakao, den Spirituosen u. s. w., so sehen wir dieselben von dem allgemeinen Gesetz : daſs eine vermehrte körperliche und geistige Thätigkeit eine in demselben Grade vermehrte Ausscheidung nach sich ziehe, vollkommen abweichen.

Ob diese Substanzen die Fähigkeit besitzen, das ganze Gefäſs- und Nervensystem in einen eigenthümlichen Zustand von gröſserer Thätigkeit zu versetzen, ohne daſs dabei die Formbestandtheile unseres Organismus schneller in die Endproducte des Lebensprocesses zerfallen, oder wie dieser Gegensatz von Wirkungen in unserem Körper zu erklären ist, werden vielleicht spätere Zeiten zur Aufklärung bringen.

Schluſsbetrachtungen.

Ein Jeder, der das unumstöſsliche Gesetz kennt, daſs der Proceſs der Ausscheidung unseres Körpers mit dem der Zusichnahme von Stoffen, welche zu Wiedererzeugung unserer Organe nöthig sind, in geradem Verhältniſs stehen muſs, wenn das Leben seinen ungestörten Fortgang haben soll; ein Jeder, der weiſs, daſs eine Verminderung oder Vermehrung seiner geistigen und körperlichen Anstrengungen eine Verminderung oder Vermehrung seiner Ausscheidungsproducte und somit auch seiner Nahrungsstoffe bedingt, der wird die Kraftäuſserungen, das geschäftige Leben und dabei häufig den gesunden Leib der ärmeren Classe nicht begreifen können, wenn er dieses bloſs in ein Verhältniſs mit der sehr

geringen Menge wirklicher Nahrungsstoffe bringen will, die die einzelnen Individuen derselben ihrem Körper zu reichen im Stande sind. Mit Recht auch müfste häufig die Existenz dieser Armen unbegreiflich scheinen, hätte ihnen die Natur weiter keine Mittel zur Unterhaltung ihres Leibes und ihrer Kräfte in die Hand gegeben, als nur die wirklichen Nahrungsstoffe.

Denn da sich gerade die Armuth in einem Mangel derselben characterisirt, so würde sich auf diese Weise nur zu bald ein gestörtes Gleichgewicht zwischen Ausgabe und Einnahme einstellen, der Stoff würde immer mehr und mehr, endlich bis zur vollständigen Auflösung des Lebens verschwinden, und sonach die Existenz dieser Armen bedeutend verkürzen. Aber der natürliche Instinct ist hier wieder zu Hülfe gekommen, er hat sich sogar in anderen Erdtheilen Bahn gebrochen, um den an Stoff leidenden Individuum den Genufs von Substanzen zu verschaffen, welche, ohne directe Nahrungsmittel zu seyn, dennoch eine zu spärliche Nahrung mehr oder weniger vollwerthig für den Körper zu machen im Stande sind, und auf diese Weise der sonst unausbleiblichen Störung des Gleichgewichtes hemmend in den Weg treten.

Die Fähigkeit, einen gewissen Mangel an Nahrungsstoff für uns unfühlbar zu machen, besitzen diese Substanzen durch die Wirkung : die Umsetzung der Formbestandtheile unseres Körpers zu verlangsamen, demnach die Ausgabe und somit die Einnahme wirklicher Nahrungsstoffe zu vermindern.

Es sind hauptsächlich Kaffee, Thee, Kakao, die empyreuma- und alkoholhaltigen Getränke u. s. w., welche diese eigenthümliche Wirkung auf den Organismus ausüben. Höchst merkwürdig ist es, dafs die meisten dieser Substanzen noch in einer anderen Wirkung, welche für das sociale Leben von so grofser Wichtigkeit ist, übereinstimmen, nämlich eine *Steigerung des Nervenlebens* zu verursachen.

Da man nun die Beobachtung gemacht hat, dafs die meisten Nationen, mögen sie sich im civilisirtesten oder in dem rohesten Zustande befinden, mögen sie unter dem Aequator oder in den Polarländern ihre Heimath haben, an einem Genufs von Substanzen hängen, welche ein gesteigertes Nervenleben hervorrufen, und wenn man zu gleicher Zeit bedenkt, dafs immer ein gewisser Theil einer jeden Bevölkerung an Armuth zu leiden hat, so wird man sehr leicht die allgemeine Verbreitung derjenigen Substanzen als Genufsmittel und Volksbedürfnisse ansehen, welche zwei für uns so werthvolle Wirkungen, einen gewissen Mangel an Stoff unfühlbar zu machen und zugleich das Nervenleben zu steigern, in sich vereinigen.

Wirft man einen Blick auf die Aneignung dieser Substanzen, so wird man finden, dafs meist Eine derselben als allgemeines Genufsmittel bei einer Bevölkerung eingeführt wird, während dann die anderen mehr nebenbei und hauptsächlich von den Wohlhabenden genossen werden.

In den Ländern, wo die Cultur der einen oder der anderen dieser Substanzen zu Hause ist, findet man dieser dann von der Bevölkerung den Vorrang als Solcher eingeräumt, wie z. B. in Arabien dem Kaffee, in China dem Thee, in den vielen Wein producirenden Ländern dem Wein. Hingegen wo diefs nicht stattfindet, ist die Wahl fast nur allein auf den Kaffee oder den Thee gefallen.

Warum nun gerade von den nervenerregenden indirecten Nahrungsmitteln der Kaffee und der Thee, besonders in Europa bevorzugt werden, hat wohl hauptsächlich darin seinen Grund, dafs diese beiden Getränke selbst bei anhaltendem Genufs im Allgemeinen einen viel weniger störenden Einflufs auf den Organismus haben, wie z. B. die Spirituosen, welche bei anhaltendem Genufs der Verdauung hinderlich im Wege stehen, Entzündung der Magenschleimhaut, Leberkrankheit,

Abmagerung u. s. w. hervorrufen. Aber nicht allein deswegen dürfte der Kaffee und der Thee den andern so sehr bevorzugt werden, sondern auch wegen ihrer für uns so werthvollen eigenthümlichen Wirkung auf das Nervenleben, die nur diesen beiden Getränken durch die vereinte Wirkung des Caffeïns und ätherischen Oeles eigenthümlich ist. Denn während hierdurch der Verstand und zu gleicher Zeit die Phantasie höher belebt werden und so der Mensch zu geistigen Arbeiten besser befähigt und nicht so schnell ermüdet wird, sehen wir durch die Spirituosen hauptsächlich nur die Phantasie erregt, die bei einem geringen übermäfsigen Genufs in eine Verwirrung der Gedanken ausartet, und durch eine Ueberreizung des Nervensystems später eine allgemeine Hinfälligkeit fühlen läfst.

Uebrigens zeigt die unheilvolle Neigung, die Spirituosen nur zu leicht im Uebermafs zu geniefsen, wodurch dann das körperliche und geistige Wohl untergraben wird, dafs dieselben viel weniger wie der Kaffee und der Thee als indirecte Nahrungsmittel und Nervenerreger benutzt werden können.

Trotz dem, dafs der Genufs des Kaffees und des Thees gleich hoch im Preise zu stehen kommt, so hat dennoch ein Theil der Bevölkerung Europas, hauptsächlich die Engländer, den Theegenufs zum Volksbedürfnifs erhoben, während bei einem anderen Theil, hauptsächlich bei den Deutschen, der Kaffeegenufs als unerläfslich gehalten wird.

Diese eigenthümliche Bevorzugung des einen oder des andern dieser beiden Getränke von einer Nation, sowie die Sitte der Orientalen den Kaffee mit dem Satz zu trinken, und die eigenthümliche Art der central-asiatischen Steppenvölker, der Buräten, Mongolen u. s. w., den Thee gehörig mit Salzwasser auszukochen, dürfte sich wohl nicht als eine blofse Gewohnheitssache erklären lassen, sondern in einem tieferen Grunde zu suchen seyn.

Eine aufmerksame Betrachtung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Kaffees und Thees, die verschiedene Art ihrer Zubereitung zum Genufs, sowie die Wirkung ihrer Hauptbestandtheile auf den Organismus, in ein Verhältnifs mit der Ernährungsweise der verschiedenen Nationen gebracht, kann vielleicht darüber einigen Aufschlufs geben.

Vergleicht man zuerst die Zusammensetzung der Theeblätter und des gerösteten Kaffees, so findet man, dafs beide drei Substanzen mit einander gemein haben, welche durch ihre Wirkung auf den Organismus von grofser Bedeutung sind : es ist diefs das Theïn, ein ätherisches Oel und Proteïnstoffe. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden liegt nur hauptsächlich darin, dafs im Kaffee noch aromatische brenzliche Producte enthalten sind, und dafs sich im Thee gröfsere Quantitäten Theïn, vorzüglich aber ätherischen Oels vorfinden.

Unter den verschiedenen Wirkungen, welche diese Bestandtheile auf den Organismus hervorrufen, sind hauptsächlich drei von besonderer Wichtigkeit :

1) Die Verlangsamung des Stoffwechsels, welche durch das Theïn, hauptsächlich aber durch die brenzlich-aromatischen Stoffe des Kaffees hervorgerufen wird.

2) Die erhöhte Thätigkeit des Nervensystems und der eigenthümlich erregte Zustand des Gehirns, eine Wirkung, deren wir nur durch die gegenseitige Modification der speciellen Wirkungen des Theïns und ätherischen Oels theilhaftig werden.

3) Durch den Gehalt an Proteïnstoffen dem Körper als wirkliche Nahrungsmittel zu dienen.

Da nun im Thee ein gröfserer Gehalt an ätherischem Oel ist, als im Kaffee, in letzterem aber noch die aromatisch-brenzlichen Producte, so müssen auch in den beiden Getränken die Wirkungen, welche durch diese Substanzen hervor-

gerufen werden, deutlicher durch das eine, wie durch das andere zum Vorschein kommen. Es wird demnach der Kaffee einen stärkeren Einflufs auf die Verlangsamung des Stoffwechsels ausüben können, während der Thee hauptsächlich seine Wirkung auf das Nervensystem äufsern wird.

Um die drei oben angeführten Wirkungen des Kaffees und Thees vollständig zu erhalten, müfste man sie in Substanz geniefsen.

Diefs geschieht aber nur bei den wenigsten Nationen. Dafs diefs nun vorzüglich von ihrer Ernährungsweise überhaupt und ihrer ganzen Lebensweise abhängt, ist ganz natürlich.

Die Forderungen, welche für den Körper an den Kaffee und Thee von den diese Getränke geniefsenden Nationen gestellt werden, sind sehr verschieden. Durch die Art der Zubereitung oder des Genusses derselben sieht man, dafs manche dadurch unwillkürlich alle drei Wirkungen zu erzielen suchen, andere wieder blofs zwei oder auch nur eine einzige.

Den Orientalen und Arabern ist der Genufs des Kaffees eines ihrer gröfsten Bedürfnisse mit. Um ihre karge Diät, die sie häufig nothgedrungen sind zu führen, weniger fühlbar zu machen, haben sie vielleicht unwillkürlich die eigenthümliche Gewohnheit, den Kaffee mit dem Satz zu trinken und ihn so durch den nicht geringen Gehalt des Satzes an Proteïnstoffen und unorganischen Bestandtheilen zu einem sehr nahrhaften Getränk zu machen. Wenn auch die plastischen Bestandtheile darin nicht in so bedeutender Quantität enthalten sind, um ihren Körper vollständig zu ernähren, so kommt ihnen hier wieder der ganze Gehalt an Caffeïn und den brenzlich-aromatischen Stoffen durch ihre indirect ernährende Eigenschaft zu Hülfe, um diesen Mangel mehr oder weniger auszugleichen und ihnen zu gleicher Zeit die eigenthümlich nervenerregende Wirkung im vollsten Mafse mit zu Theil werden zu lassen.

So wie bei den Orientalen und Arabern der Kaffee zu gleicher Zeit als Nahrungsmittel eingeführt ist, findet dasselbe bei den central-asiatischen Steppenvölkern, den Buräten, Mongolen u. s. w. mit dem Thee statt. Sie bereiten den Thee zum Genufs auf die Weise, dafs sie die Blätter zuerst fein zerreiben und nachher mit Steppenwasser, welchem sie noch Kochsalz zugesetzt haben, auskochen. Nachdem sie dann die Abkochung von dem Bodensatze abgegossen haben, setzen sie ihr Butter und Milch zu; können sie sich etwas Mehl verschaffen, so rösten sie es erst und rühren es auch mit hinein. Von diesem Getränk geniefst eine Person 20 bis 40 Tassen täglich. Aber auch ohne Mehl und nur mit ein wenig Milch, dient ihnen der Thee allein oft Wochen lang ohne andere feste Nahrung zur Erhaltung. Man sieht hier wieder, dafs diese Völker von der Natur auf eine Art der Zubereitung des Thees angewiesen sind, wodurch sie, ohne es zu wissen, diejenigen Substanzen in das Getränk mit überführen, welche für sie ein grofses Bedürfnifs sind, nämlich die Proteïnsubstanz, die durch das Auskochen mit Salzwasser löslich wird, und dadurch noch ein grofser Theil der anorganischen Bestandtheile. Sie stellen sich also ein ebenso nahrhaftes Getränk auf diese Weise aus dem Thee dar, wie die Orientalen u. s. w. aus dem Kaffee. Auch hier dürfte es der bedeutende Gehalt an Theïn seyn, der diese vielleicht nicht hinreichende Nahrung dennoch hinreichend für den Körper macht. Was die werthvollen Eigenschaften der vereinten Wirkung des ätherischen Oels und Caffeïns anbetrifft, so geht diesen Völkern dieselbe verloren, indem sie durch das Kochen ersteres vollständig entfernen. Viel lieber verlieren sie aber wohl diese Wirkung des Thees, als die direct ernährende, die bei dem grofsen Mangel anderer Nahrungsmittel für sie von gröfster Wichtigkeit ist.

Geht man nun näher auf diese beiden Getränke in Europa ein, so ist in diesem Erdtheile die Art der Zubereitung derselben von der vorigen sehr verschieden. Man sieht dabei gleich, dafs es uns durchaus nicht darauf ankommt, die nahrhaften Substanzen daraus zu beanspruchen, sondern diejenigen, welche indirect zu ernähren im Stande sind, und diejenigen, welche die für uns so werthvolle Wirkung auf das Nervensystem, hauptsächlich die Hirnthätigkeit, hervorbringen.

Um nun eine Erklärungsweise für die eigenthümliche Bevorzugung des Theegenusses von den Engländern u. s. w. zu finden, während die Deutschen leidenschaftlich an dem Kaffeegenufs hängen, ist es zuvörderst nöthig, die Zusammensetzung dieser Getränke nach unserer Sitte zubereitet näher zu betrachten.

Vergleichen wir eine Tasse Kaffee und eine Tasse Thee von gleicher Qualität, so finden wir in ersterer mehr Caffeïn, aber viel weniger ätherisches Oel als in letzterer.

Schon die Art unserer Zubereitung des Kaffees zum Genufs geht darauf hinaus, neben dem empyreumatisch-ätherischen Oel noch so viel Caffeïn wie möglich aus den Bohnen in das Getränk mit überzuführen, während wir bei der Bereitung des Theeabsudes hauptsächlich den ganzen ätherischen Oelgehalt des Thees dem Wasser mitzutheilen suchen, den Theïngehalt jedoch dabei weniger berücksichtigen.

Hieraus ersieht man, dafs der Thee ein Getränk ist, bei dessen Genufs es uns besonders darauf ankommt, die durch das Caffeïn modificirte Wirkung des ätherischen Oeles auf das Nervensystem und die Hirnthätigkeit hervorzurufen, bei dem Kaffeegenufs hingegen, vorzüglich auf die den Stoffwechsel verlangsamende Wirkung Ansprüche zu machen, welche darin durch das empyreumatische Oel und den gröfseren Caffeïngehalt zum Vorschein kommt, und nebenbei noch die für uns so

werthvolle Wirkung auf das Nervenleben, wenn auch nicht in so hohem Grade, wie durch das Theeabsud zu erhalten.

Die Engländer, welche in ihrem Lande so viel Fleisch produciren, oder sich überhaupt so viel davon zu verschaffen wissen, dafs es selbst dem Individuum der niedern Classe möglich wird, sich fast täglich neben anderen an Proteïnstoffen reichen Substanzen sich dieses Genusses theilhaftig zu machen, und so ihren Körper meist normal zu ernähren im Stande sind, haben natürlich weniger nothwendig, zu Genufsmitteln ihre Zuflucht zu nehmen, welche vorzüglich indirect ernährend wirken, wie der Kaffee. Da sie aber wohl das Bedürfnifs fühlen, in ihrem ganzen Nervensystem eine gröfsere Belebtheit und eine Steigerung der geistigen Productivität hervorzurufen, so ist die Wahl bei ihnen auf den Thee gefallen, der diesem Bedürfnifs am Besten entspricht.

Betrachten wir nun die Ernährungsweise der ärmeren Bevölkerung Deutschlands, so sehen wir leider, dafs die einzelnen Individuen derselben das Fleisch, die nahrhafteste Substanz für den Körper, nur als einen selteneren Leckerbissen kennen und überhaupt ihrer Unbemitteltheit wegen nothgedrungen sind, die an blutbildenden Bestandtheilen reichen Nahrungsmittel durch eine an denselben sehr arme Kost, die Kartoffeln u. s. w., mehr oder weniger zu verdrängen. Ihre Nahrung besteht demnach meist aus Stoffen, die durch Anfüllung des Magens wohl den Hunger stillen, aber die zu gleicher Zeit nicht vollkommen im Stande sind, den Körper, vorzüglich bei einer angestrengten Thätigkeit, zu ernähren.

Der körperlich und geistig schlaffe Zustand, der durch solche mangelhafte Ernährung herbeigeführt wird, würde sich auch bei der deutschen Bevölkerung bedeutend fühlbarer machen, wenn sich dieselbe nicht den Kaffee als Genufsmittel angeeignet hätte, der nicht allein bis zu einem gewissen

Grade den Mangel an Stoff unfühlbar macht, indem er den Stoffwechsel verlangsamt, sondern auch zu gleicher Zeit das ganze Nervensystem in eine gröfsere Thätigkeit und in eine aufgeheiterte Stimmung versetzt, die der unbemittelten Classe weniger ihre gedrückte Lage fühlen läfst.

Eine äufserst schnelle Verbreitung und eine von Jahr zu Jahr steigende Consumtion des Kaffees geben uns Zeugnifs seiner bedeutenden Wichtigkeit, die er im socialen Leben erlangt hat.

Wo zu Anfange des vorigen Jahrhunderts derselbe als Getränk nur bei festlichen Gelegenheiten sehr wohlhabenden Leuten als Leckerbissen diente, steht er jetzt gerade in den Ländern, wo Cultur und Intelligenz herrscht, wo aber zu gleicher Zeit die Nahrungsmittel sparsamer und theurer werden, der Bevölkerung als allgemeines Genufsmittel der ärmeren Classe als Bedürfnifs da.

Von der Totalproduction an Kaffee, die sich jährlich auf 600 Millionen Pfunde beläuft, verbrauchen wir in Europa, in dem Erdtheil, wo in verschiedenen Ländern die Kraftäufserungen im Verhältnifs zu den Nahrungsmitteln aufsergewöhnlich grofs erscheinen müssen, allein fast zwei Drittheile dieser ungeheuren Quantität.

Aber ganz besonders grofs ist dieser Verbrauch von Kaffee in Deutschland, so dafs sich die Quantität, die allein im Jahre 1851 für die Bevölkerung der Zollvereinsstaaten nöthig war, auf 100 Millionen Pfunde, also den sechsten Theil der ganzen Production belief.

Bei jeder Zollermäfsigung, der der Kaffee in Deutschland unterlag, sahen wir Millionen von Pfunden unwillkürlich von der Bevölkerung mehr verwerthen.

Werfen wir einen Blick zurück auf die Zeit, wo uns der Westen mit den Kartoffeln, einem Nahrungsmittel, was nur unzureichend den Körper zu ernähren im Stande ist, versorgte,

so sehen wir in derselben Periode aus dem Osten den Kaffee einwandern. Und so fällt denn wieder die allgemeine Verbreitung des Kaffees in Deutschland mit der Zeit zusammen, wo die Cultur der Kartoffeln ihren Aufschwung erhielt.

Die Consumtion an Kartoffeln und Kaffee sehen wir von dieser Periode an Hand in Hand bis in die Jetztzeit fortgehen. Instinctmäfsig steigert der Arme den Genufs von Kaffee, je mehr er gezwungen ist, die Kartoffeln als sein Hauptnahrungsmittel anzuerkennen.

Die Surrogate des Kaffees.

Zur Zeit der Continentalsperre machte sich der Mangel an Kaffee in Deutschland zum ersten Male äufserst empfindlich, jedoch die Nothwendigkeit, ein solches Getränk dennoch zu besitzen, wufste Substanzen im eignen Vaterlande aufzufinden, welchen man durch Rösten einen dem Kaffee ähnlichen Geschmack zu ertheilen suchte.

Trotz dem, dafs diese für den Continent so drückende Lage vorüberging und der Kaffee vollständig wieder seine Rechte hätte geltend machen können, trotz seiner bedeutend vermehrten Production in den Colonien und den Zollermäfsigungen, welche er in den verschiedenen Ländern erlitt, die natürlich eine gröfsere Billigkeit für dieses Genufsmittel nach sich ziehen mufsten, sah man dennoch die Consumtion an Surrogaten nicht wieder abnehmen, sondern sich von Jahr zu Jahr vermehren, so dafs sich jetzt der Verbrauch derselben auf Hundert Tausende von Centnern jährlich beläuft.

Dafs, wie Knapp, wohl auch im Sinne mehrerer anderer Schriftsteller, sagt, diese Surrogate keinen von den Stoffen enthielten, die im Kaffee für die ärmere Bevölkerung von so grofsem Einflufs sind, und dafs die Möglichkeit des so ausgebreiteten Genusses derselben auf Armuth und Unwissenheit beruhen, die in plumper Selbsttäuschung die Farbe für den

Gehalt nehmen, läfst sich theilweise widerlegen, wenn man einen genauen Blick auf die Zusammensetzung der Surrogate wirft, und sich von dem Gedanken frei macht, dafs nur das Caffeïn der allein wirksame Stoff im Kaffee sey.

Betrachtet man zuerst das Material, was zu den Surrogaten verarbeitet wird, so läfst sich ersehen, dafs man bei der Wahl desselben ganz willkürlich verfährt, indem ebensogut Wurzeln, wie Samen und Früchte der verschiedenartigsten Pflanzen dazu verwerthet werden.

So willkürlich man nun bei der Wahl des Materials verfährt, so mannichfaltig auch die Surrogate seyn mögen, so gleichmäfsig findet man überall bei der Darstellung derselben dieses verschiedenartige Material einem und demselben Procefs unterworfen, nämlich dem der Röstung, wodurch man in ihnen brenzlich-aromatische Stoffe erzeugt, deren sich ja auch im Kaffee vorfinden und die durch ihre Wirkung, den Stoffwechsel zu verlangsamen, für die ärmere Bevölkerung von so grofser Wichtigkeit sind.

Indem wir also in den verschiedenartigsten Pflanzentheilen durch Rösten nur einen dem Kaffee ähnlichen Geschmack zu erzielen suchten, theilen wir ihnen dadurch zu gleicher Zeit unwillkürlich eine der werthvollsten Eigenschaften desselben mit.

Wenn auch in dieser Hinsicht die Surrogate dem Kaffee sehr nahe zu stehen kommen und man den viel lieblicheren Geschmack des letzteren unberücksichtigt läfst, so entsteht dennoch zwischen beiden durch den gänzlichen Mangel der Surrogate an Caffeïn eine breite Kluft.

Durch den Genufs der Surrogate werden wir also wohl der indirect ernährenden Kraft des Kaffees theilhaftig, aber es geht uns dabei die höchst werthvolle Wirkung desselben auf das Gefäfs- und Nervensystem, hauptsächlich auf die Hirn-

thätigkeit verloren, die darin blofs durch das Vorhandenseyn von Caffeïn und empyreumatischem Oel hervorgerufen wird.

Da nun die Surrogate im Verhältnifs zum Kaffee um das 5- bis 8fache billiger sind und dieselben gerade, wenn auch nur theilweise, die Wirkung des letzteren besitzen, welche besonders von der ärmeren Bevölkerung beansprucht wird, so dürfte es nicht so sehr verwundern, wenn man bei derselben, mehr oder weniger auf den besseren Geschmack und die eigenthümliche Wirkung auf das Nervensystem verzichtend, den Kaffee durch die Surrogate in einem gewissen Mafse verdrängt sieht.

Zusatz zu den Untersuchungen über die wasserfreien Säuren *);

von *Ch. Gerhardt* und *L. Chiozza.*

(Mittheilung von Ch. Gerhardt.)

Man hat seit längerer Zeit zwischen den verschiedenen in der Chemie bekannten Säuren gewisse Molecular-Unterschiede erkannt, welche diese Körper in einbasische, zweibasische und dreibasische Säuren unterscheiden liefsen. Nach den Ansichten, welche der eine von uns kürzlich entwickelte, läfst sich dieser Unterschied in der Constitution in folgender Art ausdrücken, wenn man alle sauerstoffhaltigen Säuren, unorganische wie organische, auf das Wasser als Typus bezieht: eine einbasische Säure ist aufzufassen als Ein Atom Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch eine Atom-

---

*) Auch in diesem Zusatz sind die Formeln in Gerhardt's Schreibweise (vergl. S. 57 f.) ausgedrückt.

gruppe (ein zusammengesetztes Radical) ersetzt ist, eine zweibasische Säure ist aufzufassen als zwei Atome Wasser, in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch eine solche Gruppe ersetzt ist; nach denselben Ansichten ist eine wasserfreie Säure, eine einbasische oder eine zweibasische, aufzufassen als Ein Atom Wasser, in welchem der ganze Gehalt an Wasserstoff durch dieselbe Gruppe oder durch zwei verschiedene Gruppen ersetzt ist. Die folgenden Formeln verdeutlichen diese Verschiedenheiten in der Constitution :

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O\\C_4H_3O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$	$SO_2\}O$	$C_4H_4O_2\}O$
1 Atom Wasser.	Essigsäurehydrat.	Wasserfreie Essigsäure.	Wasserfreie Essigbenzoës.	Wasserfreie Schwefels.	Wasserfreie Bernsteins.

$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}SO_2\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$
2 Atome Wasser.	Schwefelsäurehydrat.	Bernsteinsäurehydrat.

Man ersieht aus diesen Formeln, dafs die zweibasischen Säurehydrate, wie die Schwefelsäure oder Bernsteinsäure, allein fähig sind, unter dem Einflufs von Agentien, durch welche Wasser entzogen wird, direct wasserfreie Säuren zu geben. Man kennt jetzt die chemische Reaction, mittelst deren wir wasserfreie einbasische Säuren dargestellt haben; aus dieser Reaction ergiebt sich, wie es uns scheint, mit Gewifsheit die Verschiedenheit in der Constitution der beiden Klassen von Säuren.

Wir theilen jetzt nachfolgende eben so überzeugende Thatsachen mit. Wenn man, anstatt die einer einbasischen Säure entsprechende Chlorverbindung und ein Alkalisalz einer andern einbasischen Säure (Chloracetyl und benzoësaures Kali z. B.) auf einander einwirken zu lassen, eine solche Chlorverbindung und ein Alkalisalz einer *zweibasischen Säure* auf einander einwirken läfst, so erhält man keine wasserfreie

Doppelsäure, sondern eine Mischung von zwei einfachen wasserfreien Säuren. Behandelt man z. B. bernsteinsaures Natron mit Chlorbenzoyl, so erhält man nicht wasserfreie Bernsteinsäure-Benzoësäure, sondern eine Mischung von wasserfreier Bernsteinsäure und wasserfreier Benzoësäure. Ebensowenig erhält man wasserfreie Doppelsäuren, wenn man in derselben Weise mit den oxalsauren, kohlensauren, korksauren, fettsauren u. a. Salzen verfährt. Die Ursache dafür ist sehr einfach; da die Salze der zweibasischen Säuren alle die Elemente der entsprechenden wasserfreien Säure und aufserdem die Elemente eines Oxyds enthalten, so finden zwei gesonderte Phasen bei der Reaction statt: 1) Spaltung des Salzes zu wasserfreier Säure und zu Oxyd; 2) Einwirkung des so abgeschiedenen Oxyds auf die Chlorverbindung, wie in dem Fall, wo ein Salz einer einbasischen Säure angewendet ist, wo die Reaction sich in Einer Phase vollendet.

Der einzige Unterschied, welcher hiernach in der Molecularconstitution der wasserfreien einbasischen Säuren und der wasserfreien zweibasischen Säuren, z. B. der wasserfreien Essigsäure und der wasserfreien Schwefelsäure, besteht, wenn wir beide auf 1 Atom Wasser als Typus beziehen, liegt somit unserer Ansicht nach in dem Umstand, dafs bei der wasserfreien Schwefelsäure die zwei Atome Wasserstoff im Wasser durch *eine einzige und untheilbare Atomgruppe* SO_2 ersetzt sind, während bei der wasserfreien Essigsäure diese zwei Atome Wasserstoff durch *zwei* gleich zusammengesetzte Gruppen ersetzt sind, die aber keineswegs nothwendig neben einander vorhanden seyn müssen, sondern deren eine auch durch eine andere ähnliche Gruppe vertreten seyn kann (wie bei der Essigsäure-Benzoësäure, der Cuminsäure-Zimmtsäure). Wir werden in einer demnächst erscheinenden Abhandlung auf die untheilbaren Atomgruppen zurückkommen, welche mit 2 H oder mit 3 H äquivalent sind.

Das Verhalten der Säurehydrate zu dem Phosphorsuperchlorid, welches sich als Chlorphosphoryl, dessen Sauerstoff durch Chlor vertreten ist, betrachten läfst, läfst auch erkennen, ob sie einbasische oder zweibasische sind, und bestätigt vollkommen unsere Ansichten über ihre Constitution. Es geht in der That aus unseren Versuchen hervor, dafs bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die zweibasischen Säurehydrate zwei Phasen stattfinden, während die Einwirkung auf die einbasischen Säurehydrate in Einer Phase vor sich geht. Behandelt man z. B. 1 Atomgewicht Bernsteinsäurehydrat mit 1 Atomgewicht Phosphorsuperchlorid, so bildet sich wasserfreie Bernsteinsäure, Chlorwasserstoff und Chlorphosphoryl (das Phosphoroxychlorid von Wurtz); behandelt man dann die wasserfreie Bernsteinsäure mit einem zweiten Atomgewicht Phosphorsuperchlorid, so erhält man Chlorsuccinyl und Chlorphosphoryl.

1. Phase : $C_4H_4O_2 . O, H_2O + PCl_2Cl_3 = C_4H_4O_2 . O + POCl_3 + 2HCl$

2. Phase : $C_4H_4O_2 . O + PCl_2Cl_3 = \underbrace{C_4H_4O_2 . Cl_2}_{\text{Chlorsuccinyl.}} + \underbrace{POCl_3}_{\text{Chlorphosphoryl.}}$

Wenn man Phosphorsuperchlorid auf ein einbasisches Säurehydrat einwirken läfst, so erhält man niemals eine wasserfreie Säure; in diesem Fall bildet sich sofort die entsprechende Chlorverbindung, Chlorwasserstoff und Chlorphosphoryl.

Das *Chlorsuccinyl* ist eine neue Substanz, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient. Es ist eine das Licht stark brechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, welche durchdringend, an den Geruch von feuchtem Stroh erinnernd riecht und deren spec. Gewicht = 1,39 ist. Sie hat die Zusammensetzung $C_4H_4O_2Cl_2$. Sie siedet bei 190°. Wir konnten die Dampfdichte dieser Substanz nicht bestimmen, da ein kleiner Theil derselben sich stets bei längerem

Kochen zersetzt und etwas kohligen Rückstand läfst. In Berührung mit feuchter Luft wird das Chlorsuccinyl zu krystallisirter Bernsteinsäure. Anilin wirkt mit Heftigkeit darauf ein, unter Bildung von Succinanilid. Auch wasserfreier Alkohol wirkt unter Temperaturerhöhung darauf ein, wobei sich Chlorwasserstoff reichlich entwickelt und Bernsteinsäureäther entsteht.

Das *Chlorpyrocitryl* ist eine andere Verbindung dieser Art, welche wir aus wasserfreier Pyrocitronsäure (Citraconsäure) erhalten haben. Auch es ist ein rauchendes, das Licht stark brechendes Oel, welches dem Chlorsuccinyl ähnlich riecht und dessen spec. Gewicht = 1,4 bei 15° ist. Es kocht bei 175°, zersetzt sich aber noch leichter als das Chlorsuccinyl. Seine Zusammensetzung ist $C_5H_4O_2Cl_2$. Durch Alkohol wird es sogleich zu Pyrocitronsäureäther, durch Anilin wird es zu glimmerartigen Blättchen von Itaconanilid.

Wir haben ähnliche Versuche angestellt, indem wir das Phosphorsuperchlorid auf Camphersäure, Weinsäure, Fettsäure u. a. einwirken liefsen; wir konnten leicht die erste Phase der Zersetzung bewerkstelligen, in welcher sich die entsprechende wasserfreie Säure unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlorwasserstoff und von Chlorphosphoryl bildet, aber wir konnten die diesen zweibasischen Säuren entsprechenden Chlorverbindungen nicht isoliren, da der Siedepunkt dieser Verbindungen weit über ihrer Zersetzungstemperatur liegt.

Was die unorganischen Säuren betrifft, so überzeugten wir uns, dafs sie zu dem Phosphorsuperchlorid dasselbe Verhalten zeigen, wie die organischen Säuren. Welches auch die unorganische Säure sey, eine wasserfreie, ein Hydrat, eine an Basen gebundene — stets geht bei der Einwirkung auf Phosphorsuperchlorid ein Austausch vor sich zwischen dem Sauerstoff der Säure oder der Base und einem Theil des

Chlors im Superchlorid. Da PCl_2Cl_3 zu $POCl_3$ wird, ist das Chlorphosphoryl ein constantes Product dieser Reaction *).

Destillirt man z. B. Schwefelsäurehydrat mit Phosphorsuperchlorid, so erhält man eine sehr stark rauchende Flüssigkeit, welche Chlorphosphoryl und wasserfreie Schwefelsäure enthält; Aetzbaryt kommt in Berührung mit dieser Flüssigkeit ins Glühen **).

Läfst man Phosphorsuperchlorid über schwefelsaures Quecksilberoxyd streichen, so bildet sich Quecksilberchlorid und eine flüchtige Flüssigkeit, deren veränderlicher Siedepunkt (zwischen 80 und 110°) und Reactionen ***) auf eine Mischung von Chlorphosphoryl und Chlorsulfuryl (SO_2Cl_2, Regnault's *acide chlorosulfurique*) hinweisen; zugleich entwickeln sich etwas Chlor und schweflige Säure †), die ohne Zweifel von einer secundären Zersetzung des Chlorsulfuryls herrühren.

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Wolframsäure ist auch derselben Art; es geht Chlorphosphoryl über, welches mit etwas Chlorwolfram und Chlorwolframyl WO_2Cl_2 verunreinigt ist, aber durch eine einzige Rectification chemisch rein erhalten werden kann; der gröfste Theil des Wolframs bleibt in der Retorte in Form von Chlorverbindungen zurück, welche mit Wasser Chlorwasserstoff und ein Gemenge von Wolframsäure und blauem Wolframoxyd geben.

---

*) Doch mufs man das schwefligsaure Gas ausnehmen, welches nach Kremers sich direct mit dem Phosphorsuperchlorid verbindet.

**) Chlorphosphoryl wirkt nicht auf Baryt ein.

***) Die ersten Portionen des Destillats fällen Barytlösung bei weitem reichlicher, als die letzten.

†) Das schwefligsaure Gas bleibt theilweise in der Flüssigkeit gelöst; seine Gegenwart wird vorzugsweise wahrnehmbar, wenn man diese letztere in Wasser zertheilt.

Endlich geben wasserfreie Phosphorsäure und Phosphorsuperchlorid bei ihrer Einwirkung auf einander nur vollkommen reines Chlorphosphoryl.

Es ist nach dem im Vorstehenden Mitgetheilten klar, dafs die vermeintlichen Verbindungen von wasserfreien Säuren und Phosphorsuperchlorid, deren Existenz vor einiger Zeit angekündigt wurde *), nichts anderes sind als Chlorphosphoryl oder einfache Mischungen dieser Substanz mit andern ähnlichen, seit langer Zeit bekannten Chlorverbindungen.

Untersuchungen über die Amide;

von *Ch. Gerhardt* und *L. Chiozza.*

(Von Ch. Gerhardt mitgetheilt.)

In meiner Untersuchung über die wasserfreien organischen Säuren **) habe ich darzulegen gesucht, dafs die Mehrzahl der bis jetzt genauer untersuchten organischen Verbindungen sich von einer kleinen Anzahl Typen ableiten läfst, die der unorganischen Chemie entlehnt sind, wie das Wasser, der Chlorwasserstoff, das Ammoniak u. a. Die von einem jeden dieser Typen sich ableitenden Verbindungen haben, wenn man sie als Glieder von *Reihen* betrachtet, nicht geradezu identische Eigenschaften, aber die Eigenschaften derselben verändern sich stetig, in der Art, dafs sie um so gröfsere Verschiedenheit zeigen, ein je gröfserer Abstand die Stellen

---

*) Compt. rend. XXVIII, 86 und 389.

**) Diese Annalen LXXXVII, 57 u. 149. Auch in der obigen Mittheilung ist Gerhardt's Schreibweise der Formeln (vergl. S. 57 f.) beibehalten.

von einander trennt, welche die mit einander verglichenen Verbindungen als Glieder in der Reihe einnehmen. Nach dieser Betrachtungsweise leiten sich also von demselben Typus saure, basische und neutrale Verbindungen ab; die sauren Verbindungen nehmen ihren Platz am einen Ende der Reihe, die basischen am entgegengesetzten Ende, und die neutralen Verbindungen, welche den Uebergang zwischen den beiden vorhergehenden vermitteln, gruppiren sich in der Mitte.

Wenn man zur Abkürzung der Ausdrucksweise die beiden Enden der Reihe als das *positive* und das *negative* unterscheidet, so kann man sagen, dafs es Gruppen von Atomen oder organische Radicale giebt, wie z. B. das Aethyl, das Methyl, das Phenyl, welche, wenn sie an die Stelle des Wasserstoffs in den oben genannten Typen eintreten, positive Derivate hervorbringen, d. h. Verbindungen, welche sich mehr oder weniger den Basen ähnlich verhalten; während andere Gruppen oder Radicale, wie z. B. das Acetyl, das Benzoyl, das Cumyl, durch eine ähnliche Vertretung negative Verbindungen entstehen lassen, d. h. solche, die sich mehr oder weniger den Säuren ähnlich verhalten. Dieser Satz scheint mir jetzt vollkommen erwiesen zu seyn für die Verbindungen, die sich von dem Typus Wasser oder Oxyd ableiten, und welche die Alkohole, die Aether, die Säurehydrate und die wasserfreien Säuren in sich begreifen; er ergiebt sich nicht minder deutlich bei Betrachtung der von dem Typus Chlorwasserstoff sich ableitenden Verbindungen, welche jenen verschiedenen organischen Oxyden entsprechen.

Was die von dem Typus Ammoniak sich ableitenden Verbindungen betrifft, so haben die Chemiker — ohne Zweifel von dem Gedanken geleitet, dafs die chemischen Eigenschaften in den Derivaten eines und desselben Typus constant seyen — bis jetzt auf das Ammoniak nur solche Verbindungen als Derivate bezogen, welche deutliche alkalische Eigenschaften

besitzen. In letzterer Beziehung haben die schönen Untersuchungen Hofmann's die Wissenschaft mit einer beträchtlichen Anzahl von Verbindungen bereichert, aber alle diese gehören offenbar nur auf das Eine Ende der Reihe, nämlich das positive, an welchem auch Alkohol und Aether und im Allgemeinen diejenigen organischen Oxyde stehen, welche sich den Basen ähnlich verhalten und dieselben Radicale enthalten, wie diese alkalischen zusammengesetzten Ammoniake.

Sind nun, wie ich dieses annehme, die Eigenschaften der Derivate eines und desselben Typus nicht constant, sondern innerhalb der Reihe veränderlich, so müssen auch von dem Ammoniak sich ableitende Verbindungen existiren, deren Platz an dem negativen Ende ist, an demselben Ende, wohin die Säurehydrate und die wasserfreien Säuren gehören; mit andern Worten, dieselben Gruppen von Atomen oder organischen Radicale, welche durch die Substitution an die Stelle von 1 oder 2 Atomen Wasserstoff des Wassers die Säurehydrate und wasserfreien Säuren hervorbringen, müssen sich auch an die Stelle von 1, 2 oder 3 Atomen Wasserstoff des Ammoniaks substituiren lassen, um so neutrale und mehr oder weniger saure, von dem Ammoniak sich ableitende Verbindungen hervorzubringen. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich die bereits bekannten Amide der einbasischen Säuren als so entstanden betrachten, dafs in ihnen das erste Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch eine säurebildende Atomgruppe (Benzoyl, Acetyl, Cumyl) vertreten ist. Man weifs in der That, dafs die Amide schwache Säuren sind, welche 1 Atom Wasserstoff gegen Quecksilber, Silber u. a. austauschen können. Aber um den Beweis vollständig zu führen blieb es noch übrig, auch die beiden andern Atome Wasserstoff in dem Ammoniak in derselben Weise zu ersetzen.

Dieses versuchten wir, Chiozza und ich, nun auszuführen, vermittelst folgender Versuche.

Im Anfang dieser Forschungen nahm ein wesentlicher Punkt unsere Aufmerksamkeit in Anspruch, nämlich die Darstellung der zu unseren Versuchen nöthigen Amide, welche nach den gewöhnlichen Verfahrungsweisen oft mühsam und langwierig ist. Wir wenden ein sehr einfaches und in der Ausführung rasch zum Ziele führendes Verfahren an, welches darin besteht, käufliches festes kohlensaures Ammoniak direct mit den Chlorverbindungen zu behandeln, welche den Säuren entsprechen, deren Amide darzustellen sind; die Einwirkung findet sofort statt, Kohlensäure entwickelt sich, und durch blofses Waschen mit kaltem Wasser wird das Product von dem bei der Einwirkung gebildeten Chlorammonium befreit. Man kann sich so mit der gröfsten Leichtigkeit grofse Mengen Benzamid, Cuminamid, Sulfophenylamid *) und andere Amide darstellen. Die für diese Darstellungen nöthigen negativen Chlorverbindungen erhält man mittelst Phosphorchlorid PCl_5 oder Phosphoroxychlorid. An der Stelle dieser Chlorverbindungen kann man auch die entsprechenden wasserfreien Säuren anwenden.

Die so entstehenden Amide, welche wir *primäre Amide* nennen wollen, lassen sich betrachten als ein Molecul Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die negativen Radicale Benzoyl, Cumyl, Acetyl, Salicyl, Sulfophenyl u. a. ersetzt ist.

---

*) In den Compt. rend. XXXV, 690 theilten Gerhardt und Chancel mit, dafs bei Destillation eines sulfobenzidsauren Salzes mit einem schwachen Ueberschufs an Phosphoroxychlorid eine dem Chlorbenzoyl analoge Verbindung *(chlorure phenylsulfureux)* erhalten werde, auf welche Ammoniak heftig einwirke, unter Bildung einer dem Benzamid entsprechenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen, aus der heifsen ammoniakalischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung. Letztere, zuerst als *Phenylsulfimid* benannte Verbindung ist die oben als Sulfophenylamid bezeichnete. D. R.

$$N \left\{ \begin{matrix} C_7H_5O \\ H \\ H \end{matrix} \right\} \qquad N \left\{ \begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} \qquad N \left\{ \begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$$

Benzoylamid. Salicylamid. Acetylamid.

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} \qquad N \left\{ \begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$$

Sulfophenylamid. Cumylamid.

Um mit den vorhergehenden Verbindungen die *secundären Amide* hervorzubringen, d. h. Verbindungen, die aus 1 Molecul Ammoniak durch Vertretung von 2 Atomen Wasserstoff durch negative Radicale sich ableiten, erhitzen wir die primären Amide mit einer äquivalenten Menge Chlorbenzoyl, Chlorcumyl, Chlorsulfophenyl u. a.; es entwickeln sich dann reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoff und als Rückstand bleibt das gesuchte secundäre Amid. Diese Operationen mufs man bei einer bestimmten Temperatur ausführen, denn bei allzustarker Erhitzung zeigen gewisse Amide leicht eine secundäre Reaction, welche die Bildung von Nitrylen zur Folge hat.

Was die tertiären Amide betrifft, die sich als 1 Molecul Ammoniak, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch negative Atomgruppen vertreten sind, betrachten lassen — so ist ihre Darstellung im Allgemeinen leichter als die der secundären Amide; denn diese, mit deutlicher ausgesprochenen sauren Eigenschaften als die primären Amide, geben leichter Metallsalze, auf welche die Chlorverbindungen des Benzoyls, Cumyls, Acetyls u. a. schon in der Kälte einwirken.

Auch diese neuen Amide bringen wir also durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft hervor, d. h. durch dieselbe Zersetzungsweise, welche auch die Aetherarten, die Basen und die wasserfreien Säuren entstehen läfst.

Unter den neuen Verbindungen, welche wir erhalten haben, heben wir hervor :

Das *Benzoylsalicylamid*

$$N \left\{ \begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix} \right\},$$

eine in äufserst feinen Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche, in Alkalien leicht lösliche Substanz. Die alkoholische Lösung derselben röthet Lackmus. Sie bildet leicht mit Silber, Blei, Kupfer u. a. Salze.

Das *Cumylsalicylamid*

$$N \left\{ \begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ C_{10}H_{11}O \\ H \end{matrix} \right\}$$

ist dem vorhergehenden Amid ähnlich.

Das *Benzoylsulfophenylamid*

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix} \right\}$$

krystallisirt in schönen abgeplatteten Nadeln, die sehr sauer sind, sich wenig in Wasser, leicht in Alkalien lösen; es bildet leicht mit Basen Salze. Das Silbersalz oder *Silberbenzoylsulfophenylamid*

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_7H_5O \\ Ag \end{matrix} \right\}$$

erhält man in schönen farblosen Nadeln, die in heifsem Wasser löslich sind.

Das *Dibenzoylsulfophenylamid*

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix} \right\}$$

krystallisirt aus der Lösung in Aether in prächtigen diamantglänzenden kurzen Prismen mit den Flächen des Octaëders. Diese Verbindung verhält sich zum Benzoylsulfophenylamid wie die wasserfreie Benzoësäure zum Benzoësäurehydrat.

Das *Cumylbenzoylsulfophenylamid*

$$N \begin{cases} C_6\ H_5\ SO_2 \\ C_7\ H_5\ O \\ C_{10}H_{11}O \end{cases}$$

krystallisirt in verfilzten Prismen.

Das *Dibenzoylphenylamid* (Dibenzanilid)

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix} \right\}$$

bildet schöne glänzende Nadeln, die in kaltem Alkohol nur wenig löslich sind.

Wir sind eben mit der genaueren Untersuchung der vorhergehenden Verbindungen und mehrerer ähnlicher Substanzen beschäftigt. Da die Zahl der organischen Säuren, welche Chlorverbindungen und wasserfreie Säuren geben, ausnehmend grofs ist, so kann man fast bis ins Unendliche die Substitutionen durch negative Radicale abwechseln lassen und so eine wunderbar grofse Anzahl neuer Verbindungen hervorbringen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs viele in den Pflanzen enthaltene stickstoffhaltige Säuren den oben besprochenen Verbindungen ähnlich constituirt sind.

Nächstens werde ich über die Diamide (Amide der zweibasischen Säuren, wie z. B. das Oxamid), die Amidsäuren und die Hydramide (wie z. B. das Hydrobenzamid) Näheres mittheilen. Die Amidsäuren entsprechen offenbar dem Ammoniumoxydhydrat; ihr Platz ist, wenn man sie vom Standpunkt der Reihenbildung betrachtét, das entgegengesetzte Ende, wie das, wo Hofmann's Basen (das Teträthylammoniumhydrat u. a.) stehen.

Ueber das Vorkommen des Aldehyds unter den Producten der Destillation des Zuckers;

von *C. Völckel.*

In meiner Abhandlung über die Producte der Destillation des Zuckers (diese Annalen LXXXV, 59) ist unter dem Namen *„gelbliche Flüssigkeit“* eine flüchtige Flüssigkeit beschrieben, welche bei der Destillation des Zuckeressigs zuerst übergeht, schon bei 30° C. zu kochen beginnt, und gröfstentheils zwischen 60 und 65° C. überdestillirt. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dafs diese Flüssigkeit Aceton, ein flüchtiges gelbgefärbtes Oel, sowie höchst wahrscheinlich Aldehyd enthält. Letzteres gab sich schon durch den charakteristischen Geruch, das Verhalten gegen Kalilösung und salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak zu erkennen. Holzgeist konnte in dieser Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

In der oben erwähnten Abhandlung liefs ich unentschieden, ob wirklich Aldehyd unter den Destillationsproducten des Holzes auftrete, weil ich gelegentlich noch einige weitere Versuche in dieser Hinsicht anstellen wollte. Es wurde nämlich bei der ersten Untersuchung der gröfsere Theil der gelblichen Flüssigkeit dazu verwandt, um zu erfahren, ob Holzgeist unter den Destillationsproducten des Zuckers vorkomme, oder nicht; der kleinere Theil, der für die specielle Erkennung des Aldehyds bestimmt war, ging bei einer versuchten Trennung des Acetons von dem Aldehyde mittelst fein geriebenen Chlorcalciums, bei der Abscheidung mit Wasser in Folge einer zu starken Erhitzung verloren. Der ganz positive Nachweis einer sehr geringen Menge Aldehyds unter den Destillationsproducten des Zuckers erschien mir zu jener Zeit, wo ich noch zu sehr mit der Untersuchung der übrigen Producte der trockenen Destillation des Zuckers und des Holzes beschäftigt war, nicht

so wichtig, dafs ich gerade noch einmal eine Reihe von Destillationen des Zuckers vornehmen sollte, besonders da bereits schon von Hefs und Scanlan die Bildung des Aldehyds bei der Zersetzung organischer Körper durch höhere Temperatur nachgewiesen war. Diese Lücke in meiner früheren Untersuchung habe ich nun aber seither auszufüllen gesucht.

Bei der Destillation des Zuckeressigs geht zuerst eine gelbgefärbte Flüssigkeit von einem durchdringenden, dem Aldehyd ähnlichen Geruch über. Diese wurde für die weitere Untersuchung im Wasserbade rectificirt, unter Zusatz von einer kleinen Menge einer Lösung von kohlensaurem Natron, um die anhängende Säure zu neutralisiren, hierauf über Chlorcalcium entwässert und destillirt, und das zuerst Uebergehende besonders aufgefangen. Diese Flüssigkeit hat noch einen schwachen Stich ins Gelbe. Sie läfst sich in jedem Verhältnifs mit wasserfreiem Aether mischen. Wird diese Mischung mit wasserfreiem Ammoniakgas gesättigt, so zeigen sich in kurzer Zeit farblose Krystalle, die alle Eigenschaften des Aldehyd-Ammoniaks besitzen. Es kann demnach nun nicht der geringste Zweifel mehr herrschen, dafs Aldehyd bei der Destillation des Zuckers, jedoch nur in sehr geringer Menge, sich bilde.

Das Aldehyd ist nun auch sicher in kleiner Menge in den Destillationsproducten des Holzes vorhanden, demnach in dem rohen Holzgeist enthalten, und wohl die Ursache, dafs Holzgeist, welcher durch Destillation über Kalk von den schwer flüchtigen Oelen, wie Furfurol, befreit und hierdurch farblos erhalten wurde, sich wieder färbt und eine braune Substanz absondert, wenn Aetzkali darin aufgelöst wird.

Mit der Bildung des Aldehyds bei der Destillation des Zuckers steht wohl in innigem Zusammenhang das Vorkommen einer kleinen Menge Ameisensäure in dem Zuckeressig. Beide

zusammen enthalten nämlich gleiche Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff :

1 Aeq. Aldehyd	$= C_4H_4O_2$
1 Aeq. wasserhalt. Ameisensäure	$= C_2H_2O_4$
	$C_6H_6O_6$

Es läfst sich nun die gleichzeitige Bildung von Aldehyd und Ameisensäure bei dem Erhitzen des Zuckers eben so leicht einsehen, wie die Bildung der Kohlehydrate, Essigsäure, Assamar, Furfurol.

Die gelbe Farbe der bis 65° C. übergehenden Flüssigkeit, die nach der früheren und der jetzigen Untersuchung hauptsächlich aus Aceton und Aldehyd besteht, rührt von flüchtigen, leicht veränderlichen, gelb gefärbten Oelen her, die hauptsächlich von 80 bis 160° C. überdestilliren und eine von dem Furfurol abweichende Zusammensetzung besitzen.

Diese Oele entstehen bei der Destillation des Zuckers nur in sehr geringer Menge. Sie besitzen einen starken, durchdringenden Geruch, und werden von den Alkalien, ja sogar schon von den kohlensauren Salzen derselben, in braune Körper, die in Kali nur wenig löslich sind, umgeändert. Die wahre Zusammensetzung dieser flüchtigen Oele konnte bis jetzt nicht ermittelt werden, da die geringe Menge, in der sie erhalten werden, keine weitere Trennung zuliefs.

Bei der früheren Untersuchung wurde nur der Theil derselben, welcher zwischen 140 und 150° C. überging, der aber jedenfalls sehr mit Furfurol, dessen Siedepunkt bei 162° C. liegt, verunreinigt ist, analysirt. Es wurde nun auch der Theil dieser flüchtigen Oele, der von 80 bis 100° C. überdestillirt, der Analyse unterworfen.

0,2085 Grm. dieser Flüssigkeit gaben 0,479 Grm. Kohlensäure und 0,182 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	62,72
Wasserstoff	9,69
Sauerstoff	27,59
	100,00.

Die ganze Menge dieser ölartigen Flüssigkeit, welche aus den Destillationsproducten von 8 Pfund Zucker erhalten wurde, betrug nur 2 bis 3 Gramm. Diese Flüssigkeit ist leichter als Wasser, und in demselben, besonders bei dem Erwärmen, ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich.

Diese ölartige Flüssigkeit ist, wie bereits schon an einem anderen Orte bemerkt wurde, in den Producten der Destillation des Holzes vorhanden, und nebst den Furfurolen die Ursache der gelben Farbe des rohen Holzgeistes.

Ueber das Verhalten des Kreosots zu Kalk in höherer Temperatur;

von *Demselben.*

Bei dem Vermischen von reinem wasserfreiem Kreosot mit fein geriebenem, frisch ausgeglühten Kalk bemerkt man keine Erwärmung, überhaupt keine Einwirkung. Bei dem Erwärmen geht erst bei dem Siedepunkte des Kreosots eine farblose Flüssigkeit über, die reines unverändertes Kreosot ist. Steigert man die Temperatur, so wird das mit dem Kalk verbundene Kreosot ersetzt. Es destillirt bei dem Erhitzen über freiem Feuer eine gelbgefärbte, ölartige Flüssigkeit in geringer Menge über, während der Rückstand in der Retorte sich mehr und mehr schwärzt. Gegen Ende der Destillation entweichen mit stark leuchtender Flamme verbrennende Gase. Das erhaltene gelbgefärbte Destillat wurde zuerst im Wasserbade erwärmt. Es

gehen hier einige wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über, die dem Geruche nach Aceton ist. Die rückständige Flüssigkeit wurde hierauf mit Kalilauge geschüttelt, um das unverändert mit übergegangene Kreosot zu entfernen, und alsdann mit Wasser destillirt. Die übergehende ölartige Flüssigkeit ist schwach gelblich gefärbt. Sie hat einen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und verbrennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. Das spec. Gewicht der über Chlorcalcium entwässerten Substanz ist = 0,976 bei 20° C.

Dieselbe beginnt bei 120° C. zu kochen. Der Siedepunkt erhebt sich aber rasch auf 180° C. Es destillirt nun der gröfste Theil der Flüssigkeit, noch schwach gelblich gefärbt, bis 200° C. über. Ueber 200° C. gehen noch wenige Tropfen einer Flüssigkeit über, die fast das gleiche spec. Gewicht wie das Wasser hat, denselben Geruch wie das Kapnomor besitzt, und demnach wohl Kapnomor ist.

Für die Analyse wurde die von 180 bis 200° C. übergegangene Flüssigkeit in zwei Portionen aufgefangen.

I. 0,192 Grm. der ersten Portion, von 180 bis 190° C. übergegangen, gaben 0,548 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

II. 0,343 Grm. der zweiten Portion, von 190 bis 200° C. übergegangen, gaben 0,996 Grm. Kohlensäure und 0,266 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	77,72	79,16
Wasserstoff	8,49	8,60
Sauerstoff	13,79	12,24
	100,00	100,00.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die von 180 bis 200° C. übergehende Flüssigkeit mehrere Zersetzungsproducte des Kreosots enthält. Die geringe Menge derselben — 100 Grm. Kreosot, mit dem gleichen Gewichte Kalk destillirt, gaben nur 10 Grm. — gestattete aber keine weitere Trennungsversuche. Diese Flüssigkeit hat grofse Aehnlichkeit mit derjenigen, die Reichenbach unter dem Namen Kapnomor beschrieben hat. In concentrirter Essigsäure löst sich dieselbe leicht auf; Wasser scheidet sie unverändert wieder ab. Concentrirte Salpetersäure greift dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig an. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter Erwärmen mit rothbrauner Farbe unter Bildung einer gepaarten Schwefelsäure auf.

Diese Zersetzungsproducte des Kreosots finden sich auch unter den Destillationsproducten des Holzes. Sie sind sowohl in dem bei der Destillation des Theers zuerst übergehenden leichten Theeröle, als auch in dem darauf folgenden schweren Theeröle enthalten.

Das Vorkommen dieser Zersetzungsproducte des Kreosots in dem leichten Theeröle ist die Ursache, dafs das nur mit Aetzkali gereinigte leichte Theeröl bei der Analyse stets weniger Wasserstoff liefert, als einer Mischung der Mesityloxyde : C_6H_5O mit den Mesitylenen : C_6H_4 entsprechen würde.

Diese ölartigen Flüssigkeiten lösen sich, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe, mit dem Kreosot in concentrirter Kalilauge auf. Durch Zusatz von Wasser wird wohl ein Theil derselben abgeschieden; eine vollständige Abscheidung gelingt jedoch erst durch längeres Kochen.

Das käufliche Kreosot enthält daher, wenn es nicht nach dem in meiner Abhandlung *) beschriebenen Verfahren

*) Diese Annalen LXXXVI, 66.

gereinigt worden war, stets mehr oder weniger von diesen Zersetzungsproducten des Kreosots. Das spec. Gewicht eines solchen unreinen Kreosots wird geringer seyn, als das von mir für das reine Kreosot gefundene 1,076. Die Analysen werden auch einen gröfseren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, als dem reinen Kreosot entspricht, liefern.

Ein derartiges Kreosot untersuchte v. Gorup-Besanez*), wie sich diefs aus dem dort beschriebenen Verhalten des Kreosots, besonders gegen Essigsäure und Kalk, ergiebt.

Nach v. Gorup-Besanez löste sich das von ihm analysirte Kreosot nur zum Theil in gewöhnlicher Essigsäure auf.

Reines Kreosot wird aber sehr leicht nicht blofs von concentrirter Essigsäure, sondern auch von gewöhnlicher Essigsäure vollständig aufgelöst. Eine solche Lösung in überschüssiger Essigsäure läfst sich mit Wasser vermischen, ohne dafs eine Trübung erfolgt. Da nun, wie bereits angegeben wurde, die oben beschriebenen Zersetzungsproducte des Kreosots, so wie das Kapnomor nur in concentrirter Essigsäure und nicht in gewöhnlicher löslich sind, so wird ein damit verunreinigtes Kreosot sich auch nur zum Theil in gewöhnlicher Essigsäure auflösen. Die Löslichkeit des Kreosots in gewöhnlicher Essigsäure, so wie in ganz verdünnter Kalilauge, kann als ein Kennzeichen der Reinheit desselben angesehen werden.

Nach v. Gorup-Besanez tritt bei dem Vermischen des Kreosots mit Kalk eine Erwärmung und Färbung ein. Bei der Destillation geht schon bei 100 C. eine milchige Flüssigkeit über, zwischen 180 und 190° C. eine aromatischriechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, und sobald die Temperatur auf 203° C. gestiegen ist, ein schweres Oel. Die Erwärmung, welche von v. Gorup-Besanez bei dem

---

*) Diese Annalen LXXXVI, 223.

Vermischen des Kreosots mit Kalk beobachtet wurde, rührte wohl von einem Wassergehalt des angewandten Kreosots her. Die bis 208° C. übergegangenen Flüssigkeiten waren wohl auch sicher schon fertig gebildet in dem Kreosot vorhanden; denn die Verbindungen des Kreosots mit Basen zersetzen sich erst bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkte des Kreosots liegt.

v. Gorup-Besanez analysirte das von 203 bis 208° C. übergegangene Oel, ohne aber dasselbe von dem allfällig mit übergegangenen Kreosot durch eine Behandlung mit Kalilauge zu befreien. Die von ihm gefundenen Zahlen fallen zwischen die der obigen Analysen I und II der Zersetzungsproducte des Kreosots durch Kalk.

Obgleich das Kreosot eine leicht veränderliche Substanz ist, so ist es mir doch ebensowenig wie v. Gorup-Besanez geglückt, wohl characterisirte Zersetzungsproducte zu erhalten. Das Verhalten des Kreosots zu chlorsaurem Kali und Salzsäure habe ich nicht untersucht.

Das Kreosot wird, wie bereits an einem anderen Orte bemerkt wurde, schon durch die Wärme verändert. Bei jeder Destillation einer gröſseren Menge Kreosot bleibt ein stark gefärbter Rückstand, der ähnliche Harze enthält, wie die von v. Gorup-Besanez durch Einwirkung von Silberoxyd auf Kreosot erhaltenen. Diese Harze sind auch in dem Holztheer vorhanden.

v. Gorup-Besanez ist es nicht gelungen, eine constante Bleiverbindung des Kreosots zu erhalten. Die von mir analysirte Bleiverbindung wurde durch Fällen einer verdünnten ammoniakalischen Lösung des Kreosots mit einer gleichfalls verdünnten und mit Ammoniak vermischten Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhalten.

Das Kreosot löst sich schwierig in verdünntem Ammoniak, ziemlich leicht in Ammoniak von gewöhnlicher Stärke; noch

schneller erfolgt die Verbindung des Kreosots mit dem Ammoniak, wenn man das Kreosot zuerst in dem mehrfachen Volumen Alkohol auflöst.

Eine Auflösung des Kreosots in Ammoniak färbt sich in Berührung mit der Luft. Um daher die Auflösung des Kreosots so schnell wie möglich zu bewirken, wurde bei der Darstellung der Bleiverbindung für die Analyse eine kleine Menge Kreosot, 1 bis 2 Grm., in 6 bis 8 Grm. absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit concentrirtem Ammoniak vermischt, und diese mit 100 bis 200 Grm. Wasser verdünnt. Diese verdünnte Kreosotlösung giebt mit einer gleichfalls verdünnten und mit Ammoniak vermischten Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag.

Die auf diese Art erhaltene Bleiverbindung hatte bei wiederholter Darstellung dieselbe Zusammensetzung.

Aus der Untersuchung von v. Gorup-Besanez geht ferner hervor, dafs auch in dem von ihm untersuchten Kreosot die von Reichenbach beschriebenen Körper, das Picamar und das Cedriret, nicht enthalten waren, da das Kreosot bis 220° C. vollständig überdestillirte, wie das Kreosot, das zu meiner Untersuchung diente. Wäre nämlich Picamar darin vorhanden gewesen, so hätte, da der Siedepunkt desselben nach Reichenbach bei 270° C. liegt, bei der Destillation des Kreosots der Siedepunkt sich auch eben so hoch erheben müssen. Die Bildung des Cedrirets hätte v. Gorup-Besanez bei der Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf das Kreosot auch beobachten müssen.

Ueber das Wurmsamenöl;

von *Demselben.*

Bei einer früheren Untersuchung dieses Oels (diese Annalen XXXVIII, 110) fand ich, dafs dasselbe der Hauptmenge nach aus einem sauerstoffhaltigen Oele besteht, dem aber eine kleine Menge eines anderen, gleichfalls sauerstoffhaltigen Oels beigemischt ist. Die kleine Menge, die mir für jene Untersuchung zu Gebote stand, gestattete damals keine weitere Trennung dieser beiden Oele. Da man sich nun gegenwärtig das Wurmsamenöl leicht aus Fabriken, in denen Santonin im Grofsen dargestellt wird, verschaffen kann, so habe ich eine nochmalige Untersuchung desselben vorgenommen.

Das Wurmsamenöl für die folgende Untersuchung erhielt ich aus der chemischen Productenfabrik von Engelmann und Böhringer in Stuttgart. Das Wurmsamenöl war, wie ich es erhielt, dickflüssig und stark gefärbt. Bei der Rectification mit Wasser ging dasselbe gelb gefärbt über. Es wurde defshalb mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali vermischt und nach längerer Einwirkung unter Zusatz von Wasser destillirt. Aber auch auf diese Weise konnte das Wurmsamenöl nicht ganz farblos erhalten werden.

Das über Chlorcalcium entwässerte Oel beginnt bei 170° C. zu kochen; das Thermometer steigt jedoch auf 175° C. Es destillirt nun unter langsamem Steigen des Thermometers ungefähr die Hälfte des Oels bis 180° C. über. Von da erhebt sich der Siedepunkt nach und nach bis auf 220° C. Während der Destillation färbt sich das kochende Oel mehr und mehr, und es bleibt bei 220° C. eine kleine Menge eines starkgefärbten, ganz dickflüssigen Oels in der Retorte zurück. Das destillirte Oel hat einen Stich ins Gelbe; das zwischen 200 und 220° übergehende Oel ist stärker

gefärbt und dickflüssig. Wenn man den Theil des Oels, der zwischen 180° C. und 200° C. übergeht, besonders auffängt und nochmals destillirt, so geht nun der gröfsere Theil davon zwischen 175 und 180° C. über, ein kleinerer Theil von 180 bis 200° C., und der Rest bis auf eine geringe Menge stark gefärbten Oels von 200 bis 220° C. Durch wiederholte Destillationen läfst sich nun das Wurmsamenöl so weit trennen, dafs der gröfste Theil desselben von 175 bis 180° C. übergeht, und der kleinere Theil von 180 bis 220° C.

Aus diesen Erscheinungen bei der Destillation des Wurmsamenöls ergiebt sich nun, dafs dasselbe gröfstentheils aus einem Oele besteht, dessen Siedepunkt bei 175° C. liegt, und nur eine kleine Menge eines gelb gefärbten, durch die Wärme leicht veränderlichen Oels enthält.

Zur weiteren Reinigung wurde das von 175 bis 180° C. übergehende, noch schwach gelb gefärbte Wurmsamenöl über etwas festes Aetzkali rectificirt. Hierbei färbt sich sowohl das kochende Oel, wie das Aetzkali. Das destillirte Oel ist dann farblos. Die Destillation über festes Aetzkali wurde noch einigemal wiederholt, da bei nur Einer Destillation noch ein Theil des leicht veränderlichen Oels der zersetzenden Einwirkung des Aetzkalis entgeht. Das auf diese Art gereinigte Wurmsamenöl hat nun einen constanten Siedepunkt; es destillirt nämlich vollständig zwischen 174 und 175° C. über, bei 0,712m Barometerstand.

Aus dem kleineren Theile des Wurmsamenöls, der von 180 bis 220° C. übergeht, läfst sich durch Destillation über festes Aetzkali, wodurch das dickflüssige gelbe Oel verharzt wird, noch von diesem Oele, dessen Siedepunkt zwischen 174 und 175° C. liegt, abscheiden.

Ich habe mich, bevor das Wurmsamenöl dieser Behandlung mit Aetzkali unterworfen wurde, zuvor überzeugt, dafs der Haupttheil des Oels keine Veränderung hierdurch erleidet.

Es wurde nämlich das bei der ersten Destillation des Wurmsamenöls zuerst übergehende Oel einige Male für sich ohne Aetzkali umdestillirt und immer nur das zuerst übergehende Oel aufgefangen. Dieses gab bei der Analyse*) dieselbe Zusammensetzung wie das Wurmsamenöl, das der Behandlung mit festem Aetzkali unterworfen worden war.

Für die Analyse wurde das zwischen 174 und 175° C. übergehende Oel in zwei Portionen aufgefangen.

I. 0,241 Grm. Oel der ersten Portion gaben 0,706 Grm. Kohlensäure und 0,246 Grm. Wasser.

II. 0,224 Grm. Oel der zweiten Portion gaben 0,655 Grm. Kohlensäure und 0,228 Grm. Wasser.

III. 0,2495 Grm. von dem Oel, das nicht mit Kali behandelt worden war, gaben 0,731 Grm. Kohlensäure und 0,256 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
12 Aeq.	Kohlensoff	900	80,00	79,90	79,74	79,87
10 „	Wasserstoff	125	11,11	11,32	11,30	11,32
1 „	Sauerstoff	100	8,89	8,78	8,96	8,81
		1125	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das auf die oben angegebene Weise gereinigte Wurmsamenöl hat einen viel reineren, feineren Geruch, als das rohe Oel. In Berührung mit der Luft färbt es sich nicht. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und brennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. Das spec. Gewicht ist = 0,919 bei 20° C. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Erwärmen auf. Die Auflösung ist dickflüssig, stark gefärbt, in kurzer Zeit entwickelt sich daraus schweflige Säure. Von concentrirter Salpetersäure wird das Oel, besonders bei dem Erwärmen, sehr heftig ange-

*) Die Analyse III ist von dieser Substanz.

griffen, und gröfstentheils in eine gelbe harzige Substanz umgewandelt, die sich nach Zusatz von Wasser abscheidet. Bei dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht dieselbe Substanz, sowie Oxalsäure. Die Bildung einer besonderen Säure wurde nicht beobachtet. Das Oel absorbirt unter schwachem Erwärmen und geringer Färbung trockenes salzsaures Gas. In kurzer Zeit bilden sich feste harte Krystalle, die jedoch bei der geringsten Menge von Wasser wieder zerfliefsen. Bei dem Auspressen zwischen Papier verschwinden diese Krystalle unter der Hand, indem sie Wasser aus der Luft anziehen. Es war daher nicht möglich, diese lose Verbindung des Wurmsamenöls mit Salzsäure zu analysiren und daraus das Aequivalent des Wurmsamenöls zu bestimmen.

Das in dem rohen Wurmsamenöl noch enthaltene dickflüssige, gelb gefärbte, leicht veränderliche Oel konnte ich nicht im reinen Zustande erhalten, um seine Zusammensetzung zu bestimmen. Vergleicht man aber obige Analysen mit den früheren des Wurmsamenöls, das nicht mit Kali behandelt wurde, und aus dem das zweite Oel demnach nicht abgeschieden war, so ergiebt sich, dafs das leicht veränderliche Oel weniger Kohlenstoff und Wasserstoff, dagegen mehr Sauerstoff enthalte, als das hier beschriebene. Die früheren Analysen geben nämlich, wenn sie nach dem neuen Aequivalent des Kohlenstoffs umgerechnet werden, in 100 Theilen :

Kohlenstoff	76,91	77,80	76,69	76,90
Wasserstoff	10,46	10,83	10,62	10,56
Sauerstoff	12,63	11,37	12,69	12,54
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Vor einiger Zeit erhielt ich aus einer hiesigen Apotheke Wurmsamenöl, das nach der Rectification mit Wasser farblos wurde, und in Berührung mit der Luft in einen schön krystallisirten farblosen Körper sich umwandelte.

Das fragliche Wurmsamenöl besitzt den characteristischen Geruch des Wurmsamens, der aber doch von dem Geruche des vorigen Oels etwas verschieden ist. Das über Chlorcalcium entwässerte Oel beginnt bei 150° C. zu kochen; der Siedepunkt erhebt sich aber nach und nach auf 220° C. Das zuletzt — von 210 bis 220° C. — übergehende Oel erstarrt schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer krystallinischen Masse. Das zuerst überdestillirende Oel, in einer grofsen Oberfläche der Luft dargeboten, geht in kurzer Zeit in denselben krystallinischen Körper über, und zwar krystallisirt jeder Tropfen dieses Oeles.

Da das Oel, wie ich es erhielt, schon verändert, nämlich theilweise bereits in den krystallinischen Körper übergegangen war, und defshalb eine Analyse keinen weiteren Aufschlufs geben konnte, so wurde diese unterlassen.

Der feste Körper, in den dieses Wurmsamenöl übergeht, krystallisirt in farblosen Prismen. Er schmilzt sehr leicht, und destillirt zwichen 210 und 220° C. unverändert über.

Er hat ganz den Geruch des Pfeffermünzöls und ist auch, wie die folgende Analyse zeigt, nichts anderes als Menthencampher.

0,207 Grm. Substanz gaben 0,587 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

			berechnet		gefunden
10	Aeq.	Kohlenstoff	750	77,27	77,17
10	„	Wasserstoff	125	12,61	12,54
1	„	Sauerstoff	100	10,11	10,29
			975	100,00	100,00.

Es liegt nun die Vermuthung nahe, dafs dieses Wurmsamenöl mit Pfeffermünzöl verfälscht war. Allein einerseits ist das Wurmsamenöl gegenwärtig billiger, als das Pfeffermünzöl, anderseits konnte ich auch bei mehreren Sorten

Pfeffermünzöl keine derartige Krystallisation bei Berührung mit der Luft beobachten. Da das Wurmsamenöl von dem hiesigen Apotheker schon vor mehreren Jahren aus einer chemischen Fabrik bezogen worden war, so gaben Nachforschungen keinen weiteren Aufschlufs.

Kritisches und Thatsächliches über die Reaction der frischen Milch;

von *J. Schlofsberger.*

Ueber diejenige Eigenschaft der Milch, welche sich dem ersten Anscheine nach am einfachsten und unzweifelhaftesten feststellen lassen sollte, nämlich über ihre *Reaction auf Pflanzenfarben*, herrschte von den ersten brauchbaren Untersuchungen jenes Secrets bis noch in den Anfang des letzten Jahrzehnts hinein eine durch ihre vielen Widersprüche verwirrende Mannigfaltigkeit der Angaben. Nicht nur dafs von gleich anerkannten Chemikern die *einen* die normale Milch im schroffen Gegensatz zu der jetzt herrschenden Ansicht *sauer* (so Berzelius, Péligot, Lassaigne), die *anderen* dieselbe *neutral oder alkalisch* gefunden, und so bald jene bald diese als ein Kennzeichen einer guten, gesunden Milch angegeben hatten, wurden insbesondere auch über die in oder aufser dem Thiere gelegenen Ursachen dieser Abweichungen die verschiedensten Beobachtungen und Vermuthungen mitgetheilt.

Dieser früheren Zerfahrenheit der Meinungen war seit etwa 10 bis 15 Jahren, durch Donné, Simon und durch Versuche der Giefsener Schule veranlafst, die Lehre gegenüber gestellt worden, dafs bei der ganz frischen normalen

Milch die *Alkalescenz* die *allgemeine Regel* bilde. Man hatte allmälig eine gründlichere Einsicht in das Wesen und die Bedingungen der Milchsäuregährung gewonnen und die grofse Geneigtheit des Milchzuckers zur Metamorphose in jene Säure kennen gelernt; in den Monographieen von Donné, Simon u. A. war eine grofse Anzahl von Beobachtungen zusammengestellt, welche die alkalische Reaction der gewöhnlichsten Milcharten, zugleich aber auch deren Neigung zu baldiger Säuerung (an der Luft) nachwiesen. Hierauf gestützt und von hier aus vorschnell generalisirend ging man über die vielen gegentheiligen Angaben früherer und auch einzelner neuerer Chemiker mit der scheinbar befriedigenden Erklärung hinweg, dafs in diesen Fällen entweder *Krankheiten* des milchenden Thiers oder aber ein *verspätetes* Prüfen der Milch die Veranlassung zu dem ausnahmsweisen Erfunde gegeben haben. Wir finden denn auch diese Doctrin ganz allgemein in den neueren physiologisch-chemischen Werken, z. B. in Simon's med. Chem. Bd. II, S. 276 und 292; in Scherer's Artikel „Milch" in Wagner's Handwörterbuch S. 452 und 465; in Lehmann's phys. Chem. 2. Aufl. Bd. II, S. 325 u. s. w. Die neueren Beobachtungen von Pétit und d'Arcet, die thatsächliche Zweifel gegen die allgemeine Geltung jener Lehre zulassen, blieben beinahe unbeachtet, und wenn in der jüngsten Zeit Fälle von Milch wahrgenommen wurden, die schon beim Melken sauer reagirte, so wurden sie für so grofse Ausnahmen erachtet, dafs man sie eigens beschrieb (so Moleschott, zwei Fälle saurer Kuhmilch bei Stallfütterung, im Arch. für phys. Heilkunde 1852, S. 697).

So wenig ich in Abrede stellen möchte, dafs in manchen der früheren Angaben von saurer Reaction allein das Untersuchen von an der Luft sauer gewordener Milch die Schuld getragen, und dafs in einzelnen Fällen auch pathologische

Verhältnisse betheiligt gewesen seyn mögen (übrigens wurde z. B. bei den an der s. g. Cocote leidenden Kühen die Milch constant und stark alkalisch von Guibourt u. A. gefunden), so werden doch die nachstehenden zahlreichen Beobachtungen beweisen, welche bedeutende Einschränkungen die gegenwärtige allgemeine Lehre von der alkalischen als der normalen Reaction der Milch zu erleiden habe. Wir werden sehen, dafs sie *nur* für die *menschliche* Milch noch ihre *volle Gültigkeit* behält, dafs dagegen schon bei der Milch unserer *pflanzenfressenden Hausthiere* grofse *Abweichungen* auftreten, und dafs die Milch der *Fleischfresser* vielleicht eben so gut *normal sauer*, als die des Menschen normal alkalisch ist.

Die von mir mitzutheilenden Untersuchungen haben auf meine Bitte hin Herr Hofrath Dr. Elsäfser am Stuttgarter Katharinenspital, Herr stud. Rattenmann in der hiesigen geburtshülflichen Klinik und Herr Prof. Dr. Rueff an der Academie zu Hohenheim anzustellen die Güte gehabt. Die Lackmuspapiere wurden sorgfältig bereitet, die Milch wurde unmittelbar aus der reinen Brustdrüse oder dem Euter weg untersucht, indem entweder durch Druck ein Strahl Milch auf das Reagenspapier gespritzt, oder letzteres in die frisch gemolkene Milch eingetaucht wurde. In zweifelhaften Fällen wurden die von Donné empfohlenen Gegenproben nicht unterlassen. Von Wichtigkeit ist die Bemerkung des Herrn Prof. Rueff, dafs rothes befeuchtetes Lackmuspapier in der Stallluft allein in kürzester Zeit sich etwas bläut (durch die ammoniakalischen Dünste); manche Täuschungen können dadurch veranlafst worden seyn.

Die Versuche mit *menschlicher* Milch wurden an Schwangeren, Gebärenden und Wöchnerinnen zu den verschiedensten Zeiten vorgenommen; die meisten derselben erfreuten sich guter Gesundheit, doch fanden sich darunter auch einzelne an leichterem Unwohlseyn Leidende, so wie einige Syphilitische. Die

Versuchsperiode erstreckte sich auf die Monate Mai und Juni dieses Jahres. In dem Stuttgarter Gebärhaus wurden 385 Proben angestellt; es fand sich *nicht Einmal eine saure*, und nur 45mal eine neutrale, in allen *übrigen* Fällen eine mehr oder weniger ausgeprägte *alkalische Reaction*. In der Klinik des Herrn Prof. Breit wurden 272 Beobachtungen gemacht; nur zweimal ergab sich leichte Säuerung der Milch; der Grund derselben lag überdiefs vielleicht nur in einer nicht ganz vollständigen Reinigung der Brustwarzen, die Tags zuvor mit etwas ranziger Butter eingerieben worden waren. In allen übrigen Fällen war auch hier die frische Milch nie sauer, im Gegentheil allermeist deutlich alkalisch, zuweilen war die Entscheidung zwischen völliger Neutralität und schwächster Alkalescenz zweifelhaft. Die Fälle von neutraler Reaction ereigneten sich, wie mir besonders Herr Hofrath Elsäfser berichtete, bei Personen, die zu anderen Tagen deutlich alkalische Milch gezeigt hatten.

Sehr abweichend von diesen, die gegenwärtig geltende Lehre für die menschliche Milch aufs Neue bestätigenden Ergebnissen fielen die zu Hohenheim gemachten Versuche an *Thieren* aus. Herr Prof. Rueff bemerkte unter 94 Prüfungen unter seinen Augen gemolkener *Kuhmilch 44 Fälle von säuerlicher oder selbst stark saurer Reaction*. 46 Proben von *Stutenmilch* lieferten 19 Fälle, die Lackmus rötheten. Bei *Schaafen* wurde eben so oft sauere, als neutrale oder alkalische Milch, und bei *Fleischfressern* (Hunden und Katzen) *immer nur saure Milch* wahrgenommen. Schon Dumas hatte gefunden (Compt. rend. Dec. 1845), dafs die Hundemilch beim Erhitzen gerinnt, wie es bei der Kuhmilch nur auf Säurezusatz oder bei voller Milchsäuregährung geschieht, und Bensch hatte (diese Annalen Bd. LXI, S. 222 u. 227) die Milch der Hunde entschieden sauer gefunden.

Da die eben berichteten Ergebnisse durchaus an gesunden Thieren, unter normalen äufseren Verhältnissen und an völlig frischer Milch [während des Melkens selbst *)] erzielt worden sind, so ist die gegenwärtige herrschende Lehre von der Alkalescenz der normalen Thiermilch in ihrer allgemeinen Fassung nicht mehr haltbar. Ich sehe mich daher veranlafst, auf die Vermuthungen älterer Chemiker zurückzugehen, welche freilich den Grund der häufigen Säuerung frischer Milch in sehr verschiedenen Verhältnissen suchten.

Eine der ersten gröfseren Arbeiten über die Milch sind die am Ende des vorigen Jahrhunderts von Parmentier und Deyeux unternommenen Untersuchungen (deutsch von Scherer 1805); wir verdanken denselben namentlich die Einsicht in das Wechselvolle der quantitativen Mischung der Milch selbst bei Individuen derselben Art und unter ähnlichen Umständen; sie geben nun auch (l. c. S. 131) die Notiz, dafs die Hundemilch bei pflanzlicher Nahrung säuerlich, bei Fleischkost alkalisch werde. Doch wird diese Angabe durch die Versuche von Bensch (1847 in Giefsen angestellt) durchaus widerlegt, indem gerade bei ausschliefslicher Fleischfütterung die Reaction dieser Milch stark sauer war; Bensch vermuthete eher bei vegetabilischer Kost neutrale oder alkalische Reaction (diese Annalen Bd. LXI, S. 227). Es würde sich dann in dieser Hinsicht bei der Milch ein analoger Einflufs zeigen, wie bei dem Harn, der bekanntlich durch Pflanzenkost alkalisch, durch animalische Kost stark sauer wird. Die Hunde und Katzen, deren Milch Herr Prof. Rueff geprüft und immer sauer gefunden hatte, waren zum Theil auch mit Vegetabilien (Brod etc.) gefüttert worden. Bei der menschlichen Milch, die immer alkalisch (oder neutral) ist, scheint

*) Zwischen den ersten und letzten Portionen der beim Melken ausgetriebenen Milch zeigte sich kein Unterschied in der Reaction.

auch die Fleischnahrung nicht den Einflufs zu haben, dafs sie die Alkalescenz vermindert oder aufhebt. Doch wären gerade hierüber noch bestimmte Versuchsreihen sehr erwünscht.

Etwas später hatte Hermbstädt (Archiv für Agricult.-Chemie Bd. VI, S. 36 u. f. und John's Tabellen 1814, S. 92) behauptet, dafs nur diejenige Milch, welche lange in den Eutern verweilt habe, schon beim Melken Lackmus röthe; daher solle man dieses nur an der Morgenmilch der Kühe wahrnehmen. In Hohenheim fand man sowohl an der Morgen- als Abendmilch zuweilen saure, zuweilen alkalische Reaction. Die Möglichkeit einer Säuerung der Milch bei langem Verweilen in den Eutern ist aber vielleicht nicht bestreitbar.

Lassaigne (Journ. de Chim. méd. Paris 1825. T. VIII, p. 143) fand die Kuhmilch 40 Tage vor dem Kalben noch alkalisch; je näher der Geburt zu, um so mehr soll diese Qualität in die entgegengesetzte übergehen. Seine Versuche bedürfen sehr der Bestätigung.

Die Milch von Eselinnen hatte Péligot immer (in 15 Fällen) und im ganz frischen Zustande sauer gefunden. Chevallier u. Henry (Journ. de Chim. méd. 1839, p. 145 u. f.) überzeugten sich häufig in den Ställen selbst von der sauren Reaction der Milch von Kühen, Ziegen, Eselinnen. Dagegen wollte Donné bei allen diesen Thieren und bei sehr verschiedener Fütterung durchaus nur alkalische Milch gesehen haben (Donné, über die Milch; übers. Minden 1838, S. 26). Offenbar konnte die Zahl seiner Versuche keine grofse seyn, sonst hätte er sich wohl überzeugt, dafs auch der völlig frischen Milch jener Thiere nicht selten eine saure Beschaffenheit zukomme.

d'Arcet und Pétit stellten bei diesem Widerspruch der Angaben eine gröfsere Reihe von Prüfungen an (Journ. de Pharm. XXV, p. 333 u. 401) und fanden während des Melkens die Kuhmilch bei *Stallfütterung stets sauer* (so die Milch aus

den Kuhställen von Paris ohne Ausnahme), dagegen bei Kühen, die auf die *Weide* gingen, *nur alkalisch*. Sie folgern daraus, dafs die normale Milch alkalisch sey und bei freier Bewegung und grünem Futter stets alkalisch secernirt werde.

Die in *Hohenheim* gesammelten Erfahrungen bestätigen letztere Angaben nur in soweit, als auch sie die Milch der Kühe (und anderer Pflanzenfresser) bald alkalisch und neutral, bald sauer erweisen; in anderer Beziehung stehen sie aber den Angaben von d'Arcet und Pétit direct gegenüber, wie aus folgenden Detailangaben ersichtlich werden wird :

A. Versuche an *Kühen* :

1) Bei Stallfütterung mit Heu, Spreu und Runkelrüben : unter 20 Fällen nur 4mal schwach säuerlich und einmal stark sauer.

2) Stallfütterung mit Topinambur und Futterrogen (Juni, Abendmilch) : in 39 Fällen 8mal schwach sauer, nie stark sauer.

3) Stallfütterung mit *grünem Futter* (erster Schnitt von rothem Klee) : unter 35 Beobachtungen (Abendmilch) 16mal schwach, und 16mal stark sauer; und nur 3 Fälle neutral!

B. Versuche an *Stuten* (zur Zeit des Abfohlens) :

1) Stallfütterung (Hafer und Heu, April) unter 9 Fällen : 1mal säuerlich, nie sauer.

2) Stallfütterung (Hafer und Heu, Mai) unter 11 Fällen : kein einzigesmal Lackmus geröthet.

3) Theilweiser Weidegang; Morgens und Abends nach Heufutter : unter 9 Fällen einmal sauer.

4) Vollständiger Weidegang, ohne alles Heu, nur noch 6 Pfund Hafer täglich : 15 Beobachtungen, und *alle* sauer, nämlich 6 stark und 9 schwach sauer.

C. Versuche an *Mutterschafen* :

1) April; die Milch Morgens im Pferch untersucht (vollständige Weide) : alle Milch sauer (8 Fälle).

2) 1 bis 8 Tage nach dem Lammen bei ausschliefslicher Stallfütterung : alle neutral oder nur zweifelhaft säuerlich.

3) 8 bis 14 Tage nach dem Lammen bei ausschliefslichem Weidegang, aber Nachts im Stalle : unter 8 Fällen 2 sauer.

4) Bei ausschliefslicher *Grünfütterung* im Stalle : alle Fälle sauer.

Jedem wird sich aus den vorstehenden, umsichtig erhobenen Thatsachen der ungemeine Einflufs des *grünen* Futters (sey es im Stall oder auf der Weide) auf die Säuerung der Milch aufdrängen. Dagegen unterlasse ich vorläufig jede Vermuthung in Betreff der Ursachen des Unterschiedes, welcher durch grünes und durch trockenes Futter in der Qualität der Milch erzeugt wird. Die Fragen endlich, ob die saure Reaction von Milchsäure, von Säuren der Butter oder von sauren phosphorsauren Salzen herrühre, und ob die Milch in den genannten Fällen schon sauer abgesondert wird oder nur ungewöhnlich schnell, also schon im Euter sich säuert, sind zu einer gründlichen Beantwortung noch unreif.

Untersuchung der s. g. Hexenmilch;

von *Demselben.*

Die *Brustdrüsen der Neugeborenen* männlichen oder weiblichen Geschlechts sondern nicht so gar selten ein weifsliches, milchartiges Fluidum ab, welches der Volksaberglaube als Hexenmilch bezeichnet. Eine genauere Untersuchung dieser nach Entstehung und Bedeutung gleich räthselhaften Secretion schien mir nicht ohne Interesse, als sich unlängst in der hiesigen Klinik die Gelegenheit darbot, bei einem männlichen Neugeborenen im Verlaufe einiger Tage etwa eine Drachme jener Flüssigkeit zu sammeln.

Dieselbe hatte das Aussehen einer gewässerten Milch, reagirte deutlich alkalisch, zeigte unter dem Mikroscop die normalen Milchkügelchen, keine Colostrum- und keine Eiterkörperchen. Ueberrascht war ich, bei den damit angestellten Zuckerproben (von Trommer, Moore, Pettenkofer etc.) eine *sehr starke Reaction auf Zucker* zu erhalten. Beim Erhitzen für sich gerann die Flüssigkeit nicht; dagegen schieden sich durch Säuren und ebenso durch Lab deutliche Flocken ab. Hr. Hauff fand bei der quantitativen Untersuchung in 100 Theilen:

96,75 Wasser
0,82 Fett
0,05 Asche
(2,83 Caseïn, Zucker u. Extractivstoffe).

Das Brustdrüsensecret des Neugeborenen ist daher auch chemisch als milchartige, nur sehr wässerige Flüssigkeit erwiesen. Ich erinnere dabei an die von mir in den Annalen LI, S. 431 beschriebene Milch männlicher Thiere. Das *Secret der Brustdrüsen* scheint *immer zuckerhaltig* zu seyn, ob es nun zur Ernährung der Jungen dient, oder als völlige Abnormität und Naturspiel ohne jede weitere Bedeutung erscheint.

Ueber die Regeneration der Hippursäure; von *Dessaignes* *).

Unter den zahlreichen Versuchen, die ich vor einigen Jahren in der Absicht, die Hippursäure zu regeneriren, angestellt hatte, ist einer, an welchen mich die schönen Untersuchungen von Gerhardt und Chiozza über die zusammengesetzten Amide **) wieder erinnerten, und ich unterbrach

*) Compt. rend. XXXVII, 251.

**) Vergl. S. 296. D. R.

für einen Augenblick meine Untersuchungen über die von der Nitroweinsäure sich ableitenden Substanzen, um die Resultate genauer kennen zu lernen, welche sich aus jenen während längerer Zeit vernachlässigten Versuchen ergeben. Ich hatte Chlorbenzoyl auf die Verbindung aus Glycocoll und Zinkoxyd ($C_4H_4NO_4$, ZnO) auf zweierlei Art einwirken lassen : 1) indem ich die Mischung in einer verschlossenen Röhre auf 120° erhitzte, und 2) indem ich die Einwirkung langsam in einem Glas mit eingeschliffenem Stöpsel vor sich gehen liefs. Bei diesen zwei Arten zu verfahren bildete sich Hippursäure, und obgleich — aus Ursachen, deren Aufzählung hier zu weit führen würde — ich bei beiden Versuchen, die ich indefs auch nur mit wenig Substanz anstellte, nur eine sehr kleine Menge dieser Säure erhalten habe, so konnte ich sie doch leicht isoliren, reinigen und mit Sicherheit erkennen. Die Form der Krystalle, der characteristische Geruch beim Verbrennen derselben auf Platinblech und der kohlige Rückstand, endlich die reichliche Entwicklung von Ammoniak beim Erhitzen mit Kali unterscheiden diese Säure in der bestimmtesten Weise von Benzoësäure. Ich erhielt nicht genug davon um sie analysiren zu können, aber ich habe eine kleine Quantität des Silbersalzes dargestellt, welches dieselbe Krystallform und dieselbe Löslichkeit in Wasser zeigte, wie das mit natürlicher Hippursäure bereitete Silbersalz. Das bei 100° getrocknete Salz hinterliefs beim Glühen 38 pC. Silber; die Theorie erfordert für das hippursaure Silberoxyd 37,75 pC., während das benzoësaure 47,16 pC. Silber enthält. Es bleibt somit kein Zweifel an der Regeneration der Hippursäure, und der Vorgang läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4NO_4, ZnO \\ C_{14}H_5O_2, Cl \end{matrix}\right\} = C_{18}H_9NO_6 + ZnCl + HO.$$

Ich hatte den Versuch zuerst mit Chlorbenzoyl und Glycocoll für sich angestellt, aber ohne Erfolg. Die Einwirkung

geht, je nach der Temperatur und der Zeitdauer, entweder zu heftig oder gar nicht vor sich, und der freiwerdende Chlorwasserstoff kann ein Hindernifs für die Verbindung abgeben.

Man kann die Hippursäure als eine secundäre Säure betrachten, welche z. B. eine ähnliche Constitution besitzt wie das Benzoylsalicylamid von Gerhardt und Chiozza, wie diefs aus der Vergleichung der beiden folgenden Formeln deutlich wird :

$$N \left\{ \begin{matrix} C_{14}H_4O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix} \right\} \qquad N \left\{ \begin{matrix} C_4\ H_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix} \right\}$$

Benzoylsalicylamid. Hippursäure.

Ueber die Zusammensetzung der Quarzporphyre;

von Dr. *v. Tribolet* aus Neufchatel.

Seit sich die Aufmerksamkeit der Geologen mehr den metamorphischen Bildungen zugewandt hat, ist die Wissenschaft mit sehr wichtigen Aufschlüssen bereichert worden. Das sonderbare Auftreten von Fossilien, die schon bei mäfsiger Temperaturerhöhung zerstörbar sind und doch inmitten von Schichten auftreten, deren Ursprung ein unzweifelhaft plutonischer ist; das Vorkommen von Petrefacten in Gesteinen, die sich mehr den krystallinischen als den sedimentären Bildungen anreihen; die allmäligen Uebergänge endlich, welche sich von geschichtete Petrefacten führenden Lagen bis in massige krystallinische Gesteinsbildungen verfolgen lassen — diese und viele andere Erscheinungen sind erst richtig erkannt werden, seit man solchen örtlichen Umbildungen bereits abgesetzter Gesteine ein sorgfältigeres Studium gewidmet hat.

Solchen Erscheinungen des Metamorphismus gegenüber gewinnt das merkwürdige Gesetz der vulkanischen Gesteinsbildung, welches sich aus Prof. Bunsen's Untersuchungen über die chemisch-geologischen Verhältnisse Islands ergeben hat, eine ganz besondere Bedeutung. Nach diesen Untersuchungen mufs man zwei vulkanische Heerde annehmen, die das Material zur Bildung der zahllosen Gesteinsabänderungen hergegeben haben, die dem gröfsten Theile der älteren und jüngeren unveränderten Vulkanenproducte eigenthümlich sind. Als Zusammensetzung der Silicatmasse, welche den Inhalt dieser beiden vulkanischen Heerde bildet, hat sich aus jenen Untersuchungen ergeben :

	I. Für den normaltrachytischen Heerd :	II. Für den normalpyroxenischen Heerd :
$\dddot{Si}$	76,67	48,47
$\ddot{\bar{Al}}$, $\ddot{\bar{Fe}}$	14,23	30,16
$\dot{Ca}$	1,44	11,87
$\dot{Mg}$	0,28	6,89
$\dot{Ka}\dot{Na}$	7,38	2,61
	100,00	100,00.

Wenn alle unveränderten vulkanischen Felsarten den Mischlingsgesteinen aus diesen beiden Silicatmassen, oder diesen Silicatmassen selbst entsprechen, so folgt daraus, dafs man aus einem einzigen gegebenen Bestandtheil einer solchen Felsart, am besten der Kieselsäure, alle andere mit Hülfe der nachstehenden Formeln leicht berechnen kann :

$$\text{(I)} \qquad \frac{s - S}{S - \sigma} = \alpha$$

$$\text{(II)} \quad \frac{\alpha\, p_0 + t_0}{(\alpha + 1)} + \frac{\alpha\, p_1 + t_1}{(\alpha + 1)} + \ldots \frac{\alpha\, p_n + t_n}{(\alpha + 1)} = 1$$

worin S die Procente der Kieselsäure des zu untersuchenden Gesteins, s die Procente der normaltrachytischen und σ die Procente der normalpyroxenischen Masse ausdrückt, α aber

das Gewicht der normalpyroxenischen Masse auf 1 der normaltrachytischen Masse und endlich $p_0\ p_1 \ldots p_n$, so wie $t_0\ t_1 \ldots t_n$ das Procentgewicht der übrigen Bestandtheile der normalpyroxenischen und normaltraohytischen Masse bedeutet. Die erste Gleichung giebt den normalpyroxenischen Antheil, der mit 1 normaltrachytischer Masse zu mischen ist, um die gesuchte Gesteinszusammensetzung zu geben. Die zweite Gleichung dient zur Berechnung der theoretischen Gesteinszusammensetzung selbst. Da man auf diesem Wege für eine grofse Zahl von Gesteinen die Durchschnittszusammensetzung theoretisch berechnen kann, so müssen sich auch die Abweichungen, welche durch metamorphische Einflüsse in der gegebenen Zusammensetzung herbeigeführt werden, mit Sicherheit bestimmen lassen. Professor Bunsen's Untersuchungen und die aus dessen Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten haben nach dieser Richtung hin besonders über die zeolithische und pneumatolytische Metamorphose neue und unerwartete Aufschlüsse gegeben. Bei der Wichtigkeit, welche daher jenes Gesetz durch die darauf gebauten Schlüsse schon jetzt erlangt hat, mufs es von grofsem Interesse erscheinen, die Tragweite desselben noch über die Vulkanenperiode hinaus bis in die älteren plutonischen Bildungen hinein zu verfolgen. Dr. Streng hat in dieser Beziehung auf Professor Bunsen's Veranlassung eine Untersuchung über die granitischen und syenitischen Gesteine unternommen, welche zu dem wichtigen Ergebnifs geführt hat, dafs dasselbe Gesetz, welches die vulkanischen Gesteine beherrscht, auch für diese älteren Eruptivgebilde in seinem ganzen Umfange gültig ist.

Ein ganz gleiches Resultat hat die nachfolgende Arbeit über die quarzführenden Porphyre ergeben. Da es bei Untersuchungen der vorliegenden Art vor Allem darauf ankommt, die Durchschnittszusammensetzung der Gesammtmasse eines Gesteins, d. h. des Teigs und der darin ausgesondert auf-

tretenden Krystalle und Ausscheidungen gemeinschaftlich zu bestimmen, so mufs die Menge der zu pulverisirenden Substanz in einem um so gröfseren Verhältnifs gewählt werden, als die Mengung der Aussonderungen eine weniger gleichförmige und innige ist.

Auf die Einzelnheiten der Analyse selbst hier näher einzugehen, halte ich für überflüssig, weil die dabei befolgte Methode dieselbe ist, welche Dr. Streng in seinem „Beitrag zur Theorie der vulkanischen Gesteinsbildung" ausführlicher beschrieben hat. Die Quarzporphyre, deren Verbreitung eine sehr ausgedehnte ist, bilden eine Gruppe von Gesteinen, die besonders durch L. v. Buch's Arbeiten eine grofse geologische Bedeutung erlangt haben. Sie bestehen, wie bekannt, aus einer feldspäthigen Grundmasse, worin Quarz und Feldspathkrystalle von sehr verschiedener Gröfse mehr oder minder scharf von dem Teige abgegrenzt in gröfserer oder geringerer Häufigkeit eingesprengt liegen. An zufälligen Gemengtheilen sind sie ziemlich arm; zu den häufigsten gehören Hornblende, Glimmer und, wie besonders in der Umgegend von Heidelberg, verschiedene Formen der Kieselsäure.

Ich wende mich zuerst zu der Analyse eines Porphyrgesteins, das einen grofsen Theil des Thüringer Waldgebirges zusammensetzt. Dasselbe durchbricht den Gneis und gehört der lavendelblauen Varietät an, die sich durch grofse Porosität und Zähigkeit auszeichnet und dieser Eigenschaften wegen zu Mühlsteinen verarbeitet wird. Die Grundmasse hat ein zerfressenes Ansehen, ohne jedoch die Merkmale einer fortgeschrittenen Verwitterung an sich zu tragen. Die eingebetteten fleischrothen Feldspathkrystalle, an denen sich selbst hie und da die characteristischen Zwillingsbildungen deutlich erkennen lassen, ertheilen dem Gestein, das an Quarzaussonderungen nicht eben reich ist, eine deutliche Porphyrstructur. Die Analyse ergab :

	Gefunden I.	Wasserfrei	Normaltrachytische Masse
Kieselerde	75,07	76,06	76,67
Eisenoxydul	2,31	15,74	14,23
Thonerde	12,24		
Kalkerde	0,76	0,77	1,44
Magnesia	0,21	0,21	0,28
Kali	7,00	8,22	7,38
Natron	1,11		
Wasser	0,60	100,00	100,00.
	99,30.		

Eine ganz gleiche Zusammensetzung zeigt das Porphyrgestein, welches die den Thonschiefer durchbrechenden Bruchhäuser Felsen in der Nähe von Brilon zusammensetzt. Es gleicht einem feinkörnigen Granite und enthält eine Menge kleiner, von der Grundmasse wenig geschiedener Quarz- und Feldspathkrystalle, der Menge nach ungefähr in gleicher Anzahl. Es ist weniger schwer zersprengbar und im Bruche mehr eben. Die Zusammensetzung war folgende :

	Gefunden II.	Wasserfrei	Normaltrachytische Masse
Kieselerde	77,91	78,01	76,67
Eisenoxydul	1,83	13,85	14,23
Thonerde	12,00		
Kalkerde	0,21	0,21	1,44
Magnesia	0,55	0,55	0,28
Kali	6,33	7,38	7,38
Natron	1,04		
Wasser	0,54	100,00	100,00.

Eine andere Analyse wurde mit dem gewöhnlich als granitischer Porphyr bezeichneten Gestein angestellt, welches bei *Zinnwald* in Böhmen vorkommt. Die Grundmasse desselben wird durch ein dichtes Gemenge von Krystallen fleischrothen Feldspaths und rauchgrauen Quarzes ziemlich zurück-

gedrängt. Häufige Einsprengungen einer chloritähnlichen Substanz geben dem Ganzen ein granitartiges Ansehen. Das Gestein besitzt eine braunrothe Grundmasse, grofse Härte und Zähigkeit und erscheint im Bruche ziemlich uneben. Bei der Analyse wurden erhalten :

	Gefunden III.	Wasserfrei	Normaltrachytische Masse
Kieselerde	74,21	75,18	76,67
Eisenoxydul	1,94	15,51	14,23
Thonerde	13,37		
Kalkerde	1,00	1,01	1,44
Magnesia	0,46	0,47	0,28
Kali	4,15	7,83	7,38
Natron	3,56		
Wasser	1,18	100,00	100,00
	99,89.		

Auf der Insel Arran im Osten von Nordengland kommt ein Porphyr vor, über dessen Alter man noch nicht im Klaren ist. Er durchbricht einen rothen Sandstein, von dem es bis jetzt ungewifs ist, ob er den Devonischen Schichten angehört. Das gelbe Gestein enthält viel weifse Feldspathkrystalle und krystallisirten Quarz. Es besteht nach meiner Analyse und einer von Hrn. C. Rothe ausgeführten Controlanalyse im Mittel aus :

	Gefunden IV.	Auf wasserfreie Substanz berechn.	Nach d. Theorie berechnet
Kieselerde	72,17	71,89	71,89
Eisenoxydul	1,50	17,48	16,93
Thonerde	16,05		
Kalkerde	2,37	2,36	3,21
Magnesia	0,83	0,83	1,40
Kali	6,07	7,44	6,57
Natron	1,39		
Wasser	1,62	100,00	100,00
	102,00.		

Der Berechnung zufolge würden in diesem Gestein mit einem Theil normaltrachytischer Masse 0,204 Theile normalpyroxenische Substanz gemischt seyn. Behält man die Bezeichnungen der Formel (II) bei, und nennt man $A_0 A_I \ldots A_n$ die in der Einheit des untersuchten Gesteins enthaltenen Bestandtheile, so giebt der Ausdruck $t_n = (\alpha + 1) A_n - \alpha p_n$ die aus dem Mischlingsgestein berechneten Bestandtheile der normaltrachytischen Zusammensetzung, nämlich :

	Aus d. Porphyr von Arran berechnet	Aus den isländischen Trachyten berechnet
Kieselerde	76,68	76,67
Thonerde u. Eisenoxydul	14,89	14,23
Kalkerde	0,42	1,44
Magnesia	(— 0,41)	0,28
Kali u. Natron . . .	8,42	7,38
	100,00	100,00.

Die folgenden Porphyre V und VI stammen aus dem Waldenburger Kohlendistricte Schlesiens und sind von Prof. **Bunsen** selbst auf etwa der halben Höhe des Sattelwaldes gesammelt, da wo an dem zur Spitze des Berges führenden Wege der Contact des Porphyrgesteins mit dem angrenzenden Conglomerate sichtbar ist. V entspricht dem unveränderten Porphyr, in dessen vorherrschender Grundmasse Feldspathkrystalle nur sparsam eingebettet liegen, Quarzaussonderungen aber ganz zu fehlen scheinen. Auch andere Beimengungen sind darin nicht aufgefunden. Die Analyse gab :

	Gefunden V.	Wasserfrei	Normaltrachytische Masse
Kieselerde	76,60	77,09	76,67
Eisenoxydul	2,49	15,42	14,23
Thonerde	12,38		
Kalkerde	1,02	1,03	1,44
Magnesia	0,20	0,20	0,28
Kali	4,28	6,26	7,38
Natron	1,94		
Wasser	1,08		
	100,44.	100,00	100,00

Der Porphyr VI stellt eine offenbar pneumatolytisch veränderte Varietät dar, die sich vom Contact des angrenzenden Gesteins aus einige Fufs weit verfolgen läfst, und die sich durch eine lichtere Farbe, geringeren Zusammenhang und ein erdiges zersetztes Ansehen characterisirt. Dem äufsern Ansehen nach gleicht das Gestein vollkommen dem durch noch thätige Fumarolenwirkung zersetzten Trachyt von Laugarfjall am grofsen Geisir, welchen Bunsen S. 64 seiner Abhandlung beschrieben hat. Die nachfolgende Vergleichung läfst keinen Zweifel darüber, dafs die Erhebung des Sattelwalder Porphyrs von Fumarolenwirkungen begleitet gewesen ist, wie man sie bei den vulkanischen Gesteinen Islands beobachtet, ja noch täglich auf der Grenze der fortwährend thätigen Fumarolenfelder vor sich gehen sieht.

	Unzersetzter Trachyt von Laugarfjall	Unzersetzter Porphyr von Sattelwald	Zersetzter Trachyt von Laugarfjall	Zersetzter Porphyr von Sattelwald VI.
Kieselerde	75,48	76,60	75,84	74,28
Thonerde	12,97	12,83	13,71	15,12
Eisenoxydul	2,61	2,49	($\ddot{F}e$) 3,21	2,01
Kalkerde	1,01	1,02	0,70	0,63
Magnesia	0,03	0,20	0,14	0,25
Kali	5,43	4,28	1,24	3,42
Natron	2,72	1,94	1,94	1,33
Wasser	0,32	1,08	2,18	3,00.

Die folgende Analyse wurde mit einem Porphyr angestellt, der in der Nähe von *Dossenheim* bei Heidelberg vorkommt. Das untersuchte Handstück zeigt in dem überwiegend vorhandenen Teig kleine Krystalle von Feldspath und Quarz eingebettet, welche von Carneol-, Chalcedon- und Quarzdrusen begleitet sind. Das Gestein ist hell lavendelblau, auf dem Bruche uneben und von grofser Zähigkeit. Die Porphyrerhebung, welcher diese Gesteinsvarietät angehört, bildet einen

mächtigen Stock, der aus Gneis, Granit und Syenit hervorbricht, und zu Bergkuppen ansteigt, die durch ihre Form gegen die angrenzenden Höhen von buntem Sandstein auffallend contrastiren. Die Beschaffenheit des Gesteins wechselt aufserordentlich nach den Localitäten. Bei Ziegelhausen nimmt es eine blutrothe Farbe und ausgezeichnet kugelige Absonderung an. Am Oelberg geht es in Hornsteinporphyr über, der eine dichte homogene, am Stahl Funken gebende Masse bildet. Am Raubschlöfschen dagegen herrschen darin wieder Feldspathkrystalle vor, die theilweise in Kaolin übergegangen sind. Von dem aufliegenden bunten Sandstein ist der Porphyr gewöhnlich durch Tuff und ausgezeichnet schöne Conglomerate getrennt. Die Analyse gab :

	Gefunden VII.	Wasserfrei
Kieselerde	77,92	79,46
Eisenoxydul	2,69	12,94
Thonerde	10,00	
Kalkerde	0,76	0,78
Magnesia	0,36	0,37
Kali	5,20	5,30
Natron	1,13	1,15
Wasser	1,15	100,00.
	99,21.	

Man sieht, dafs auch dieser Porphyr im Wesentlichen mit der normaltrachytischen Zusammensetzung übereinstimmt. Nur der Kieselsäuregehalt zeigt sich etwas zu hoch. Diefs scheint darauf hinzudeuten, dafs die im Gestein eingesprengten kleinen Chalcedon- und Quarzdrusen von aufsen durch Infiltration zugeführte Kieselsäure enthalten. Ist diefs wirklich der Fall, so läfst sich die Menge dieser vielleicht aus zersetztem Feldspath stammenden, in den Drusenräumen abgesetzten Kieselerde im Durchschnitt bestimmen. In der normaltrachytischen

Masse sind 23,33 pC. Basen enthalten, welche 76,67 pC. Kieselsäure fordern. Die im untersuchten Gestein von Dossenheim enthaltenen 20,54 pC. Basen würden aber 67,50 Kieselerde aufnehmen müssen, um in normaltrachytische Masse überzugehen. Das Gestein würde demnach bestehen aus :

	VIII.
a) Fremde zugeführte Kieselerde . .	11,96
b) $\bar{S}i$ der normaltrachytischen Masse	67,50
c) Basen der normaltrachytischen Masse	20,54
	100,00.

Diese Berechnung zeigt, dafs der Kieselsäureüberschufs nicht von Infiltrationen allein herrühren kann, da die durchschnittliche Menge der Quarzdrusen bei weitem nicht 11,96 pC. der Gesteinsmasse bilden, und die unbedeutenden Kaolinbildungen, die der Porphyr von Heidelberg aufzuweisen hat, keineswegs hinreichen, eine solche Kieselsäuremenge zu liefern. Das Gestein mufs daher ursprünglich Kieselerde aufgenommen haben. Ob diefs durch Verschmelzung mit einem kieselsäurereicheren Silicate, oder mit einem Kieselgestein (Sandstein, Quarzfels etc.) geschehen ist, läfst sich ebenfalls bestimmen. Denn wenn das Gestein aufser Kieselerde keine andern Stoffe aufgenommen hat, so mufs der aus b und c in VIII bestehende Theil des Gesteins die normaltrachytische Zusammensetzung zeigen. Man erhält in der That :

	Normaltrachytische Zusammensetzung	Berechnet
Kieselsäure	76,67	76,65
Thonerde u. Eisenoxydul	14,23	14,71
Kalkerde	1,44	0,89
Magnesia	0,28	0,42
Natron u. Kali	7,38	7,33
	100,00	100,00.

Der Porphyr von Rennas in der Gegend von Elfdalen, welchen Delesse untersucht hat, so wie der von Wolff analysirte Porphyr von Halle stimmt der Durchschnittszusam-

mensetzung nach vollkommen mit den untersuchten Gesteinen überein, nämlich :

	Rennas
Kieselerde	78,00
Thonerde und Eisenoxyd . .	15,00
Kalkerde und Magnesia . . .	1,00
Alkalien	6,00.

	Halle	Gefunden	Theorie
Kieselerde	77,53	77,53	76,67
Thonerde	10,30	13,68	14,23
Eisenoxydul	3,38		
Kalkerde	0,56	0,56	1,44
Magnesia	?	?	0,28
Kali	4,27	8,23	7,38
Natron	3,96		
	100,00	100,00	100,00.

Fafst man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so ergiebt sich, dafs die von späteren Metamorphosen verschont gebliebenen Quarzporphyre die Durchschnittszusammensetzung der normaltrachytischen Silicatgemenge besitzen und durch Aufnahme von normalpyroxenische Masse in Mischlingsgesteine übergehen, die sich nur wenig von der normaltrachytischen Zusammensetzung entfernen. Das nachstehende aus den sämmtlichen aufgeführten Analysen gezogene Mittel zeigt eine solche Uebereinstimmung mit der von Prof. B u n s e n aus isländischen und kaukasischen Gesteinen abgeleiteten Zusammensetzung der normaltrachytischen Masse, dafs man an dem Daseyn einer gemeinschaftlichen Quelle aller dieser den verschiedensten Fundstätten und Altersperioden angehörenden Gesteine nicht zweifeln kann :

	Quarzporphyre	Normaltrachytische Gesteine
Kieselerde	77,00	76,67
Thonerde u. Eisenoxydul	14,71	14,23
Kalkerde	0,64	1,44
Magnesia	0,34	0,28
Kali u. Natron	7,64	7,38
	100,33	100,00.

H e i d e l b e r g den 9. August 1853.

Ueber die Einwirkung des Magnetismus auf einen gradlinig polarisirten Lichtstrahl bei dessen Gang durch comprimirtes Glas;

von Prof. *Edlund* zu Stockholm.

Aus einigen Untersuchungen, welche man in den Annales de Chimie et de Physique Sér. 3, T. XXVIII, p. 493 und in diesen Annalen Bd. LXXVI, S. 197 mitgetheilt findet, hat Matteucci die Schlufsfolgerung ziehen zu können geglaubt, dafs die bekannte, von Faraday entdeckte Drehung des Polarisationsplanes des Lichtes in einem Glascylinder, der sich zwischen den Polen eines starken Electromagnets befindet, bei der Umwechslung der Pole, nach der einen Seite hin gröfser sey als nach der andern, wenn der Glascylinder während des Experiments solchergestalt zusammengedrückt wird, dafs die Dichte des Glases in einem gegen den Lichtstrahl winkelrechten Plane in verschiedenen Richtungen verschieden ist. Wir werden durch einige einfache Experimente zu erweisen suchen, dafs die gedachten Versuche zu einer solchen Schlufsfolgerung nicht berechtigen.

Matteucci stellte seine Experimente folgendergestalt an: ein Lichtstrahl wurde durch Reflexion polarisirt und ging darauf durch eine doppelte Quarzscheibe von der Construction Soleil's hindurch. Der Lichtstrahl ging darauf durch das zwischen den Polen eines Electromagnets befindliche Glasparallelepiped und wurde endlich von einem in den Mittelpunkt eines graduirten Kreises eingesetzten Nicol's Prisma aufgenommen. Mittelst einer der in einem gewöhnlichen Polariscop ähnlichen Construction wurde der Polarisationsplan des Lichtes bestimmt durch die Drehung des Analysirers, bis dafs die beiden Hälften der Quarzscheibe die sogenannte

empfindliche Farbe (teinte de passage) bekamen und einander ganz gleich wurden. Wenn der Analysirer so eingestellt wurde, dafs die beiden Hälften der Quarzscheibe gleich gefärbt waren, und dann das Glasparallelepiped in der Mitte zusammengedrückt, ohne den Electromagnet in Thätigkeit zu setzen, so zeigte es sich, dafs die beiden Hälften der Quarzscheibe ungleich gefärbt wurden, daher der Analysirer nach der einen oder der andern Seite gedreht werden mufste, damit eine gleiche Farbe an den beiden Hälften wieder entstehen sollte. Die Lage des Analysirers, in welcher die Quarzscheiben nach der Zusammendrückung des Glases wieder gleich wurden, sey mit a bezeichnet. Wenn man darauf den Electromagnet in Thätigkeit setzte, so war eine neue Drehung des Analysirers nothwendig, damit gleiche Farben entstehen konnten. Die Lage des Analysirers, bei welcher diefs eintraf, sey mit b bezeichnet. Wenn man dann die Pole des Magnets umwechselte, so mufste das Prisma nach entgegengesetzter Seite gedreht werden, bis zu einer gewissen Lage c, jenseits des a in Bezug auf b. Es ergab sich nun, dafs der Winkel zwischen a und b dem Winkel zwischen a und c niemals gleich war. Der eine dieser Winkel war oft doppelt so grofs wie der andere. Es zeigte sich aufserdem als constant, dafs das Drehungsvermögen des Electromagnets am gröfsten war, wenn der galvanische Strom eine solche Richtung hatte, dafs der Magnetismus eine Drehung nach derselben Seite bewirkte, wie das Zusammendrücken allein. Matteucci glaubt durch diese Versuche bewiesen zu haben, dafs der Magnetismus den Polarisationsplan eines durch comprimirtes Glas gehenden Lichtstrahls mehr nach der einen als nach der andern Seite dreht.

Man sieht leicht ein, dafs die Farben, welche die Quarzscheiben im Analysirer zeigen, gröfstentheils von den Interferenzfarben bestimmt werden, die in dem comprimirten

Glasparallelepiped entstehen, und man kann mit beinahe völliger Sicherheit im voraus finden, dafs in den meisten Fällen, um gleiche Farben an den beiden Quarzscheiben zu erhalten, der Analysirer mehr nach einer als nach der andern Seite gedreht werden mufs, auch wenn das Drehungsvermögen des Magnetismus in entgegengesetzten Richtungen gleich grofs wäre. Die Drehung des Analysirers kann also kein zuverlässiges Mafs der Drehung des Polarisationsplanes abgeben, und es ist daher unmöglich, nach der erstern die letztere beurtheilen zu können. Auf eine entscheidende Weise scheinen folgende Experimente diefs zu beweisen.

Der Apparat, welchen ich hierbei benutzte, war von derselben Beschaffenheit wie der von Matteucci angewandte, nur mit dem Unterschiede, dafs der Lichtstrahl, ehe er durch die beiden Quarzscheiben ging, durch ein Nicol's Prisma polarisirt wurde, welches in dem Mittelpunkte eines graduirten Zirkels eingesetzt war, wogegen die Polarisation bei den Versuchen Matteucci's durch Reflexion bewirkt wurde. Statt des Sonnen- oder Tageslichts benutzte ich das Licht einer stark leuchtenden Lampe. Der von der Lampe kommende Lichtstrahl ging zuerst durch das genannte Nicol's Prisma, dann durch die Doppelscheibe Soleil's, deren eine Hälfte den Polarisationsplan der verschiedenen Lichtstrahlen gleich viel rechts wie die andere links drehte, und zuletzt durch das comprimirte Glas und das dem Auge sich am nächsten befindende analysirende Prisma. Ehe jedoch das comprimirte Glas in den Weg des Lichtstrahls eingesetzt worden, wurde der Analysirer so eingestellt, dafs die beiden Hälften der Quarzscheibe die empfindliche Farbe erhielten und ganz gleich wurden. Bekanntlich waren hierbei die Principalsectionen des Nicol'schen Prismas und des Analysirers mit einander parallel. Als darauf das comprimirte Glas hineingesetzt wurde, mufste der Analysirer ebenso wie bei den

Versuchen Matteucci's nach einer oder der andern Seite gedreht werden, damit die Quarzscheiben gleich werden sollten. Diese Lage des Analysirers sey mit a bezeichnet. Darauf wurde das erste Nicol'sche Prisma um eine gewisse Anzahl Grade nach der einen Seite gedreht, und der Analysirer mufste dann eine andere Lage (b) erhalten, damit wieder gleiche Farben an den beiden Quarzscheiben entstehen sollten. Zuletzt wurde das erste Nicol'sche Prisma um gleich viele Grade nach der andern Seite gedreht, und man mufste nun den Analysirer bis zu einem gewissen Punkte c, jenseits des a in Bezug auf b, drehen, um gleiche Farben zu erhalten. Die angestellten Versuche stimmten alle darin überein, dafs die Winkelabstände zwischen a und b und zwischen a und c niemals gleich grofs waren, was doch der Fall hätte seyn müssen, wenn die Drehung des Analysirers als ein Mafs der Drehung des Polarisationsplanes sollte dienen können. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Matteucci's zeigte es sich aufserdem, dafs man den gröfsten der erwähnten Winkelabstände erhielt, wenn die Drehung, welche die Comprimirung des Glases allein verursachte, nach derselben Seite hin geschah wie die Drehung des Polarisationsplans durch das erste Nicol'sche Prisma. Obgleich also der ursprüngliche Polarisationsplan gleich viel nach der einen wie nach der andern Seite gedreht wurde, mufste doch der Analysirer mehr nach der einen als nach der andern Seite gedreht werden, um gleiche Farben an den beiden Quarzscheiben hervorzubringen. Hieraus folgt, dafs die nothwendige Drehung des Analysirers nicht nur von der Gröfse der Drehung des ursprünglichen Polarisationsplanes beruht, sondern auch von dessen Lage in Beziehung auf die Richtung, worin das Glas seine gröfste oder kleinste Dichte hat. Es ist klar, dafs dasselbe Verhältnifs auch stattfinden mufs, wenn die Drehung des Polarisationsplans, wie bei den Experimenten Matteucci's,

zuerst im Glase durch die Einwirkung des Magnetismus vor sich geht. Irgend eine Ausnahme kann ebenso wenig dadurch entstehen, dafs der Magnetismus, gemäfs der neuesten Untersuchungen, für die verschiedenen Lichtstrahlen ein verschiedenes Drehungsvermögen besitzt. Hieraus ergiebt sich also, dafs man nach der Drehung des Analysirers im vorliegenden Falle die wirkliche Drehung des Polarisationsplans nicht direct ermesssen kann, diese letztere mag nun geschehen seyn entweder vor dem Eintritte des Lichtes in das comprimirte Glas, oder erst während des Durchganges durch dasselbe *).

Wir theilen hier einige der angestellten Versuche mit:

Nr. 1. Das comprimirte Glas wurde so hineingestellt, dafs der ursprüngliche Polarisationsplan einen Winkel von etwa 10 Graden mit der Richtung machte, in welcher die Dichte des Glases am kleinsten war. (Dieser Winkel ist bei den folgenden Versuchen mit A bezeichnet.) Um gleiche Farben hervorzubringen, mufste nun der Analysirer links gedreht werden. Der Drehungswinkel (w) war bei verschiedenen Einstellungen folgender:

38°,0
39 ,8
38 ,0
38 ,0
Mittel 38°,5.

*) Da den Versuchen gemäfs, welche Wertheim, durch die Untersuchung Matteucci's dazu veranlafst, angestellt hat (Compt. rend. XXXII, 289), der Magnetismus den Polarisationsplan des Lichts nicht dreht, wenn das Glasparallelepiped nach seiner ganzen Länge zusammengedrückt wird und nicht blofs an der Mitte, wie bei den Versuchen Matteucci's, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs die von dem Letztgenannten beobachtete Drehung in dem Theile des Glases, der nicht comprimirt war, vor sich gegangen. Wie diese Drehung bei der angewandten Methode in verschiedenen Richtungen verschieden erscheinen konnte, das erklärt sich durch die hier mitgetheilten Versuche.

Als darauf der ursprüngliche Polarisationsplan 20° rechts gedreht wurde, also in einer Richtung der Drehung entgegengesetzt, welche die Compression des Glases allein verursachte, mufste der Analysirer aufs Neue die Lage verändern. Bei mehreren auf einander folgenden Einstellungen war dieser Drehungswinkel (w′):

7°,0
8 ,0
7 ,0
8 ,0
Mittel 7°,6.

Als hingegen der Polarisationsplan 20° links gedreht wurde, d. h. nach derselben Seite mit der Drehung, die von der Compression des Glases herrührte, mufste der Analysirer bei verschiedenen Einstellungen unter folgenden Winkeln (w″) gedreht werden:

15°,3
13 ,7
12 ,0
12 ,5
Mittel 13°,4.

Die Drehung des Analysirers war folglich in diesem Falle fast doppelt so grofs wie in jenem, obgleich die wirkliche Drehung des Polarisationsplanes bei der ersten Gelegenheit eben so grofs nach der rechten Seite hin war, wie bei der letzten nach der linken. Die folgenden Versuche stimmen mit dem ersten vollkommen überein.

Nr. 2. A = 30°; w = 69°,5; w′ = 9°,3; w″ = 15°,7. Die Drehung des Polarisationsplanes nach der rechten oder linken Seite war bei diesem Versuche = 50°.

Nr. 3. A = 80°; w = 39°,5; w′ = 5°,7; w″ = 38°. Die wirkliche Drehung des Polarisationsplanes = 20°.

Nr. 4. A = 90°; w = 16°,8; w' = 23°,4; w'' = 45°,5. Die wirkliche Drehung des Polarisationsplanes = 25°.

Nr. 5. A = 0°; w = 15°,4; w' = 17°,9; w'' = 30°,6. Die wirkliche Drehung des Polarisationsplanes = 25°.

Bei den zwei letzten Versuchen, in welchen der Polarisationsplan vor der Drehung winkelrecht gegen oder parallel mit der Richtung war, in welcher das Glas am wenigstens zusammengedrückt war, hatte man vielleicht erwartet, dafs w hätte gleich Null werden müssen, und w' = w''. Dafs diefs nicht geschah, hat wahrscheinlich seinen Grund in der Unmöglichkeit, das Glas so zusammenzudrücken, dafs die Richtung der gröfsten Dichte gegen die der kleinsten vollkommen winkelrecht wird, so wie dafs die Dichte von jener zu dieser symmetrisch abnimmt.

Schliefslich ist zu erwähnen, dafs das Glas ohne Zusammendrückung keine Veränderung der Farben, welche die Quarzscheiben durch die Umdrehung des Analysirers zeigten, hervorbrachte.

Ueber Rubian und seine Zersetzungsproducte;

von *E. Schunck* *).

Schunck hat seine Untersuchungen über Rubian, die in diesen Annalen früher mitgetheilt wurden **), fortgesetzt und zunächst die *Einwirkung der Alkalien und der alkalischen Erden auf Rubian* genauer untersucht.

Nur die fixen Alkalien wirken zersetzend auf das Rubian ein. Ammoniak verändert nur die Farbe der wässerigen

*) Im Ausz. aus Phil. Mag. [4] V, 410 u. 495.

**) Diese Annalen LXXXI, 336.

Lösung aus Gelb in Blutroth, ohne indefs selbst bei längerem Kochen das Rubian zu zersetzen.

Auf Zusatz von Aetznatron zu einer Rubianlösung wird die Farbe der letzteren blutroth, aber beim Kochen der Flüssigkeit färbt sich diese durch Alizarinbildung purpurroth. Bei längerem Kochen scheidet sich, wie die Flüssigkeit concentrirter wird, ein dunkel-purpurfarbiges Pulver ab, welches hauptsächlich aus einer Verbindung von Alizarin und Natron besteht, die in Aetznatron unlöslich ist. Nach längerem Kochen und Zusatz einer genügenden Menge Natron ist das Rubian vollständig zersetzt; wird die Flüssigkeit nun mit Schwefelsäure übersättigt, so entfärbt sie sich fast vollständig unter Ausscheidung orangefarbiger Flocken. Diese bestehen nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser hauptsächlich aus *Alizarin*, *Rubiretin*, *Verantin* und einer neuen als *Rubiadin* bezeichneten Substanz.

Zur Trennung dieser Substanzen schlägt Schunck fast denselben Weg ein, welchen er in seiner früheren Abhandlung zur Trennung der Zersetzungsproducte des Rubians durch Säuren beschrieben hatte. Das Gemenge wird mit siedendem Alkohol behandelt, wobei stets ein dunkelbrauner flockiger Körper ungelöst bleibt, welchen Schunck für ein secundäres Zersetzungsproduct hält (vergl. S. 346 f.). Der filtrirten dunkelgelben alkoholischen Lösung wird essigsaure Thonerde zugesetzt, der dunkelrothe Niederschlag, eine Verbindung von Alizarin und Verantin mit Thonerde, mittelst Salzsäure zersetzt und das Alizarin und das Verantin in der von Schunck früher angegebenen Weise mittelst essigsauren Kupferoxyds von einander getrennt und gereinigt. — Die von der Thonerdeverbindung abfiltrirte, noch gelb gefärbte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Schwefelsäure und vielem Wasser einen gelben flockigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen wieder in siedendem Alkohol gelöst wird; essigsaures Bleioxyd fällt

aus dieser Lösung einen ins Purpurne spielenden braunen Niederschlag, Rubiretin und Verantin mit Bleioxyd verbunden. Dieser Niederschlag giebt bei der Zersetzung durch siedende Salzsäure ein braunes Pulver, welches nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol behandelt wird, wo sich das Rubiretin löst, der gröfste Theil des Verantins aber ungelöst bleibt; das aus der Lösung durch Abdampfen enthaltene Rubiretin kann von etwa beigemengtem Verantin durch wiederholtes Auflösen in kleinen Mengen kalten Alkohols befreit werden. — Die von der Bleiverbindung abfiltrirte, noch gelbgefärbte alkoholische Lösung enthält die als Rubiadin bezeichnete Substanz; zur Reindarstellung der letzteren wird die Lösung mit Wasser versetzt, der entstehende gelbe Niederschlag in der gerade nöthigen Menge siedenden Alkohols gelöst, der siedenden Lösung Bleioxydhydrat zugesetzt, welches Verunreinigungen (namentlich Rubiretin) entfernt, und die heller gelb gewordene Flüssigkeit siedend-heifs filtrirt, wo sich dann bei dem Erkalten Rubiadin in kleinen gelben Nadeln ausscheidet. Noch etwas von dieser Substanz kann durch Verdunsten der Mutterlauge gewonnen werden, doch nur weniger rein und als ein amorphes gelbes Pulver. — Die von dem Gemenge von Alizarin, Rubiretin, Verantin und Rubiadin abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält noch ein Zersetzungsproduct. Wird die darin enthaltene Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd neutralisirt und das Filtrat zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt schwefelsaures Natron ungelöst und das Filtrat hinterläfst bei dem Abdampfen eine braune zähe Masse, welche in ihren Eigenschaften mit der durch Einwirkung der Säuren auf Rubian erhaltenen zuckerartigen Substanz übereinkommt. Als ein Zersetzungsproduct dieser letzteren Substanz durch die länger dauernde Einwirkung des Aetzalkalis betrachtet Schunck die oben erwähnte, in Alkohol unlösliche, dunkelbraune flockige

Substanz (vergl. S. 345); dieselbe enthielt 68,20 pC. Kohlenstoff und 4,35 Wasserstoff, und Schunck hält sie für identisch mit der von Mulder durch Einwirkung von Salzsäure auf Rohrzucker dargestellten Ulminsäure, für welche der letztere die Formel $C_{40}H_{14}O_{12}$ aufgestellt hatte.

Rubian wird durch Kochen mit Baryt in derselben Weise, doch etwas langsamer, zersetzt wie durch Natron. Nach der Beendigung der Zersetzung mittelst Baryt finden sich die meisten Producte mit Baryt verbunden als ein purpurrothes Pulver. Die davon getrennte rothe Flüssigkeit wird beim Einleiten von Kohlensäure entfärbt, während sich gelbe Flocken zusammen mit kohlensaurem Baryt niederschlagen; das von diesen Ausscheidungen getrennte Filtrat hinterläfst, nachdem durch Aufkochen etwas noch gelöster kohlensaurer Baryt ausgeschieden ist, beim langsamen Verdunsten eine hellbraune amorphe Verbindung *A* der zuckerartigen Substanz mit Baryt. Das Gemenge der gelben Flocken mit kohlensaurem Baryt wird zusammen mit dem eben erwähnten purpurrothen Pulver mit Salzsäure behandelt, und die ungelöst bleibenden orangefarbenen Flocken, die wiederum ein Gemenge von Alizarin, Rubiretin, Verantin, Rubiadin und dem dunkelbraunen flockigen secundären Zersetzungsproduct sind, wie oben angegeben behandelt. — Bei Anwendung von Schwefelsäure an der Stelle von Kohlensäure behufs der Abscheidung des Baryts aus der rothen Flüssigkeit erhält man, nach Neutralisirung der überschüssigen Schwefelsäure mittelst kohlensauren Baryts, eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten eine Verbindung *B* der zuckerartigen Substanz mit Baryt hinterläfst, mit ähnlichen Eigenschaften wie die Verbindung A, doch nur mit dem halben Gehalt an Basis. — Bei der Analyse ergaben sich für diese Verbindungen der zuckerartigen Substanz mit Baryt die Zusammensetzungen :

Verbindung A.

	Gefunden		Berechnet			
Kohlenstoff	22,43	22,69	C_{12}	22,20	C_{12}	22,84
Wasserstoff	3,39	3,26	H_{11}	3,39	H_{10}	3,17
Sauerstoff	—	27,06	O_{11}	27,14	O_{10}	25,39
Baryt	—	46,99	2 BaO	47,27	2 BaO	48,60
		100,00		100,00		100,00.

Verbindung B.

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	29,41	30,01	C_{12}	30,17
Wasserstoff	4,68	4,62	H_{10}	4,19
Sauerstoff	—	33,49	O_{10}	33,54
Baryt	—	31,88	BaO	32,10
		100,00		100,00.

Für die Verbindung *A* schwankt Schunck zwischen den Formeln $C_{12}H_{11}O_{11}$, 2 BaO = $C_{12}H_{10}O_{10}$, BaO + BaO, HO und $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2 BaO, betrachtet indefs letztere als die wahrscheinlichere.

Zur Feststellung der Identität des durch Alkalien aus Rubian gebildeten Alizarins und Rubiretins mit den durch Säuren daraus erhaltenen gleichnamigen Körpern analysirte Schunck diese Substanzen. Das krystallisirte Alizarin (mittelst Natron erhalten) verlor bei 100° 17,96 pC. Wasser, und das bei 100° getrocknete ergab (alle Verbrennungen wurden mittelst chromsauren Bleioxydes ausgeführt) 69,07 pC. Kohlenstoff und 4,70 Wasserstoff. Das mittelst Natron dargestellte Rubiretin ergab bei 100° getrocknet 68,60 pC. Kohlenstoff und 5,32 Wasserstoff; das mittelst Baryt dargestellte 68,59 pC. Kohlenstoff und 5,24 Wasserstoff. — Das Verantin wurde nicht in zur Analyse genügender Menge und Reinheit erhalten.

Das *Rubiadin* gleicht sehr dem unter den Producten der Einwirkung von Säuren auf Rubian sich findenden Rubianin. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen gelben oder orangefarbenen Nadeln; doch reicht schon geringe Verunreinigung hin, seine Krystallisation zu verhindern, und dann erhält man es in kleinen körnigen Massen oder als ein gelbes amorphes Pulver. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und brennt es dann mit Flamme; bei vorsichtigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern kann es fast vollständig sublimirt werden, das Sublimat besteht aus stark glänzenden, gelben und orangefarbenen glimmerartigen Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser; in Alkohol löst es sich reichlicher als Rubianin. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und durch Wasser wird es in gelben Flocken wieder abgeschieden; bei dem Kochen der Lösung in Schwefelsäure wird die Farbe gelblich-braun, etwas schweflige Säure wird entwickelt und Wasser fällt nun einen gelblich-braunen Niederschlag. Durch kochende Salpetersäure wird das Rubiadin unter Zersetzung gelöst. Gegen Alkalien verhält es sich ähnlich wie Rubianin. Ammoniak und kohlensaures Natron verändern die Farbe des Rubiadins in der Kälte nur sehr wenig; beim Kochen lösen sie es mit blutrother Farbe; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren in dicken gelben Flocken gefällt. Bei dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung an der Luft scheidet sich das Rubiadin in Form eines gelben unkrystallinischen Häutchens ab. Die ammoniakalische Lösung von Rubiadin giebt mit Chlorbarium erst nach einiger Zeit einen schwachen dunkelrothen Niederschlag, mit Chlorcalcium sogleich einen reichlichen hellrothen Niederschlag. Die alkoholische Lösung von Rubiadin giebt mit essigsaurem Bleioxyd keine Fällung, mit essigsaurem Kupferoxyd nach einigen Augenblicken einen dunklen bräunlich-rothen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit

gelb gefärbt bleibt. Eine siedende Lösung von Eisenchlorid wirkt auf Rubiadin nicht wesentlich ein. Die Analyse des Rubiadins ergab :

	Gefunden	Berechnet			
Kohlenstoff	71,22	C_{32}	71,64	C_{44}	71,93
Wasserstoff	4,83	H_{12}	4,47	H_{15}	4,08
Sauerstoff	23,95	O_8	23,89	O_{11}	23,99
	100,00		100,00		100,00.

Schunck schwankt zwischen diesen beiden Formeln, und erklärt die Bildung des Rubiadins, je nachdem die eine oder die andere zu Grunde gelegt wird, durch die Gleichungen :

$$\underset{\text{Rubian.}}{C_{56}H_{34}O_{30}} + 2\,HO = \underset{\text{Rubiadin.}}{C_{32}H_{12}O_8} + 2\,\underset{\text{Zucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

$$C_{56}H_{34}O_{30} = C_{44}H_{15}O_{11} + C_{12}H_{12}O_{12} + 7\,HO.$$

Schunck betrachtet nach allem diesem die Zersetzung des Rubians durch Alkalien als mit der durch Säuren übereinstimmend, mit dem einzigen Unterschied, dafs durch die Alkalien neben den andern Zersetzungsproducten Rubiadin, durch die Säuren aber Rubianin gebildet wird.

Schunck untersuchte ferner die *Einwirkung von Fermenten auf Rubian*, da schon früher vermuthet wurde (vergl. diese Annalen LXXXI, 336 f.), dafs sich der Farbstoff der Krappwurzel durch eine Art Gährung bilde.

Zur Darstellung der eigenthümlichen in der Krappwurzel enthaltenen Substanz, welcher die Eigenschaft zukommt, das Rubian zu zersetzen, verfährt Schunck in folgender Weise. Krapp wird auf einem feinen Seihetuch mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder besser etwa 38° (auf je 1 Pfund Krapp etwa 4 engl. Quart destillirtes Wasser) übergossen, und dem wässerigen Extract sofort etwa das gleiche Volum

Alkohol zugesetzt, wo sich dunkle röthlich-braune Flocken abscheiden. Nach dem Absetzen dieser Flocken wird die gelblich-braune Flüssigkeit decantirt, die Flocken werden mit frischem Alkohol übergossen und auf einem Papierfilter mit Alkohol ausgewaschen bis dieser fast farblos abläuft. Der Filterrückstand ist dann eine dunkle röthlich-braune Masse, wie coagulirtes Caseïn anzufühlen. Die so dargestellte Substanz besitzt in eminentem Grad das Vermögen, das Rubian zu zersetzen. Auf Zusatz derselben zu einer Rubianlösung wird diese im Verlauf weniger Stunden zu einer hellbraunen zitternden Gallerte, die vollkommen geschmacklos und in kaltem Wasser unlöslich ist; die als Ferment dienende Substanz quillt dabei auf und zertheilt sich in der Rubianlösung, ohne wirklich gelöst zu werden. Die Rubianlösung bleibt bei dieser Umwandlung vollkommen neutral; keine Gasentwicklung findet dabei statt und der Zutritt der atmosphärische Luft ist dafür nicht nothwendig.

Ist das Rubian durch hinlänglich langes Stehen seiner Lösung mit einer genügenden Menge der als Ferment dienenden Substanz vollkommen zersetzt (was man daran erkennt, dafs die Gallerte kaltem Wasser nicht mehr gelbe Färbung mittheilt), so wird etwas Wasser zugesetzt und die ungelöst bleibende Gallerte mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen. Das Abfliefsende ist fast farblos; der Filterrückstand enthält neben dem angewendeten Ferment *Alizarin*, *Verantin*, *Rubiretin*, eine dem Rubiacin ähnliche und als *Rubiafin* bezeichnete Substanz, eine dem Rubianin und Rubiadin ähnliche und als *Rubiagin* bezeichnete Substanz, und einen als *Rubiadipin* benannten Körper.

Behufs der Trennung dieser Substanzen wird das Gemenge mit siedendem Alkohol behandelt und das Ungelöst bleibende (Ferment) mit siedendem Alkohol ausgewaschen. Das röthlich-gelbe alkoholische Filtrat wird mit essigsaurer Thonerde

gefällt, wo sich Alizarin, Verantin und Rubiafin in Verbindung mit Thonerde als gelblich-rother Niederschlag ausscheiden, bei dessen Behandlung mit kochender Salzsäure orangefarbene Flocken (*F*) ungelöst bleiben. — Die vom Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist dunkel-bräunlichroth; auf Zusatz von Schwefelsäure und vielem Wasser schlägt sich das darin Gelöste in Form eines gelben Pulvers nieder, welches mit siedendem Wasser ausgewaschen werden kann. Dieses Pulver wird dann in siedendem Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit überschüssigem einfach-essigsaurem Bleioxyd gefällt, wo ein dunkel-purpurfarbiger Niederschlag (*N*) entsteht. Aus der von diesem siedend-heifs abfiltrirten dunkelgelben Flüssigkeit fällt ein Zusatz von vielem Wasser einen orangefarbenen Niederschlag, Rubiagin und Rubiadipin mit Bleioxyd verbünden. Dieser Niederschlag wird mit Schwefelsäure gekocht, wobei er gelb wird, und nach dem Auswaschen der Schwefelsäure mit Wasser wird er mit siedendem Alkohol behandelt, wo schwefelsaures Bleioxyd ungelöst bleibt; die entstehende gelbe Lösung hinterläfst beim Verdampfen ein Gemenge von Rubiagin und Rubiadipin. Bei dem Behandeln dieses Gemenges mit kaltem Alkohol wird das Rubiadipin gelöst und durch Verdunsten der Lösung als eine dunkelbraune weiche fettige Masse erhalten; das ungelöst bleibende Rubiagin wird durch Behandeln mit einer geringen Menge warmen Alkohols von einem Rückhalt an Rubiadipin befreit, und dann in siedendem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung es bei freiwilligem Verdunsten derselben als citrongelbe, aus kleinen krystallinischen Körnern bestehende Masse erhalten wird. — Der Niederschlag *N* besteht aus den Verbindungen von Rubiretin, Alizarin, Verantin und Rubiafin mit Bleioxyd; er wird mittelst kochender Salzsäure zersetzt und die ungelöst bleibenden gelben Flocken werden nach dem Auswaschen mit Wasser mit kaltem Alkohol behandelt, welcher

vorzugsweise Rubiretin aufnimmt (durch wiederholtes Behandeln des Abdampfrückstandes dieser Lösung mit kaltem Alkohol und Beseitigung des Ungelöstbleibenden kann das Rubiretin reiner erhalten werden); was der kalte Alkohol ungelöst zurückläfst, wird mit den Flocken *F* vereinigt. Dieses Gemenge wird in siedendem Alkohol gelöst, und die Lösung mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt, wo sich ein schmutzig-purpurfarbiger Niederschlag ausscheidet, welcher aus Verantin, Rubiafin und einem Theil des Alizarins in Verbindung mit Kupferoxyd besteht, während der gröfste Theil des Alizarins in der purpurfarbigen Flüssigkeit gelöst bleibt, daraus mittelst Salzsäure und Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Der Kupferoxyd-Niederschlag wird mittelst Salzsäure zersetzt, die ungelöst bleibenden rothen Flocken werden in siedendem Alkohol gelöst, die siedende Lösung mit Zinnoxydulhydrat versetzt, welches sich darin hellbraun färbt. Aus der von der Zinnverbindung siedendheifs abfiltrirten hellgelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Erkalten das Rubiafin in glänzenden gelben Plättchen und Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Zinnverbindung wird mit kalter Salzsäure behandelt; das ungelöst bleibende röthlichbraune Pulver wird mit Salzsäure und nachher mit Wasser ausgewaschen und dann mit siedendem Alkohol behandelt, wo eine dunkelbraune Verbindung von Verantin und Zinnoxydul (die durch Säuren nicht zerlegt wird) ungelöst bleibt, während Verantin und Alizarin in Lösung gehen, deren ersteres sich aus der siedendheifs filtrirten Flüssigkeit beim Abkühlen derselben theilweise als braunes Pulver abscheidet.

Dieselben Producte, welche eben besprochen wurden, bilden sich auch, wenn der Auszug von Krapp mit kaltem oder lauem Wasser stehen gelassen wird, bis sich ein Coagulum in ihm gebildet hat; wird das Coagulum auf ein feines Seihetuch gebracht und dann mit siedendem Alkohol behandelt,

so bleibt Ferment ungelöst, und in Lösung gehen dieselben Substanzen, welche auch durch die directe Einwirkung des Ferments auf Rubian entstehen.

Die von dem gallertartigen Gemenge der durch das Ferment hervorgebrachten, in Wasser unlöslichen Substanzen getrennte Flüssigkeit enthält noch eine beträchtliche Menge Zucker. Auf Zusatz von wenig Aetzbaryt entsteht ein röthlich-weifser Niederschlag, wahrscheinlich pectinsaurer Baryt. Aus dem Filtrat wird nach dem Entfernen des Baryts mittelst Schwefelsäure, der überschüssigen Schwefelsäure mittelst kohlensauren Bleioxyds, und des Bleis aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoffs durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure ein bräunlich-gelber Syrup erhalten, von denselben Eigenschaften wie der aus Rubian durch die Einwirkung von Säuren hervorgebrachte Zucker.

Das durch Zersetzung des Rubians mittelst Ferment erhaltene Alizarin I verlor bei 100° 17,65 pC. Wasser, durch Gährung eines Auszugs von Krapp mit lauem Wasser erhaltenes II 17,77 pC.; bei 100° getrocknet ergab es, das Rubiretin und das Verantin (beide letzteren durch Fermentation eines Krappauszugs erhalten; in dem analysirten Verantin vermuthet Schunck eine Beimischung von Alizarin) die Zusammensetzungen :

	Alizarin I.	Alizarin II.	Rubiretin	Verantin
Kohlenstoff	69,59	69,59	67,92	66,32
Wasserstoff	4,26	4,03	5,46	4,25
Sauerstoff	26,15	26,38	26,62	29,43
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die oben erwähnte Verbindung von Verantin mit Zinnoxydul läfst sich nicht in ihre Bestandtheile zerlegen; sie löst sich in Ammoniak und in kohlensaurem Natron mit dunkelbrauner Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert

gefällt. Nach dem Reinigen durch Ausziehen mit siedendem Alkohol, Lösen in kohlensaurem Natron und Fällen des Filtrats mit Säure bildet diese Verbindung dunkelbraune Flocken, nach dem Trocknen eine schwarze brüchige Masse. Schunck stellt dafür (nach dem Trocknen bei 100° C.) die Formel $C_{56}H_{26}O_{36}$, 7 SnO = 4 $C_{14}H_{4}O_{5}$ + 7 SnO + 16 HO auf.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	29,89	30,03	29,76
Wasserstoff	3,37	3,25	3,18
Sauerstoff	25,36	—	25,52
Zinnoxydul	41,38	—	41,54
	100,00		100,00.

Der durch die Gährung von Rubian erhaltene Zucker ist von dem durch die Einwirkung von Säuren auf Rubian entstehenden nicht verschieden. Längere Zeit auf 100° erhitzt zeigte er die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ (gefunden 43,84 pC. Kohlenstoff und 6,23 Wasserstoff); bei noch längerem Verweilen bei dieser Temperatur bräunte er sich stark und enthielt er nun 40,97 pC. Kohlenstoff und 5,72 Wasserstoff; nach dem Auflösen des Rückstands in Wasser, Entfärben der Lösung durch Zusatz von Bleioxydhydrat und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure blieb ein gelber Syrup $C_{12}H_{12}O_{12}$ (gefunden 40,68 pC. Kohlenstoff und 6,39 Wasserstoff).

Das *Rubiafin* stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Schunck früher *) beschriebenen Rubiacin überein, hat aber eine andere Zusammensetzung. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gelben glänzenden Blättchen und Nadeln, läfst sich ohne erheblichen Rückstand zu kleinen glänzenden Nadeln sublimiren, ist in siedendem Wasser nur wenig löslich, wird durch kochende Salpetersäure und durch concentrirte Schwefelsäure ohne Zersetzung gelöst, löst sich

*) Diese Annalen LXVI, 174.

in caustischen Alkalien mit röthlicher Purpurfarbe und in kohlensauren Alkalien mit rother Farbe; seine alkoholische Lösung giebt mit einfach-essigsaurem Bleioxyd einen schön carmoisinrothen, mit essigsaurem Kupferoxyd einen orangefarbenen Niederschlag. In einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd löst es sich mit bräunlicher Purpurfarbe, und nach einigem Kochen der Lösung fällt Salzsäure daraus einen gelben Niederschlag von Rubiacinsäure. Schunck stellt dafür die Formel $C_{32}H_{12}O_{9}$ auf :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	69,30	69,31
Wasserstoff	4,56	4,69
Sauerstoff	26,14	26,00
	100,00	100,00,

und erklärt die Bildung des Rubiafins aus dem Rubian durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Rubian.}}{C_{56}H_{34}O_{30}} + 3\,HO = \underset{\text{Rubiafin.}}{C_{32}H_{12}O_{9}} + 2\,\underset{\text{Zucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Rubiacin und Rubiacinsäure. — Schunck hatte früher für das Rubiacin die Formel $C_{31}H_{9}O_{10}$, für die durch Eisenoxydsalze daraus entstehende Rubiacinsäure die Formel $C_{31}H_{8}O_{16}$ angenommen. Er hat beide Substanzen nochmals untersucht. Zur Darstellung der Rubiacinsäure bedient er sich der Farbebrühe, in welcher mit Krapp gefärbt wurde und die noch Krapp enthält. Der braunen trüben Flüssigkeit wird nach Abscheidung der holzigen Theile des Krapps Salzsäure zugesetzt, und die sich abscheidenden braunen Flocken werden mit salpetersaurem Eisenoxyd behandelt bis sich Nichts mehr auflöst; die röthlich-braune Lösung wird nach dem Durchseihen mit Säure versetzt, der entstehende gelbe Niederschlag nach dem Auswaschen in siedendem wässerigem kohlensaurem Kali gelöst, und das aus der Lösung beim Erkalten auskrystallisirende rubiacinsaure Kali durch eine Säure

zersetzt. Der so erhaltenen Rubiacinsäure ist indefs manchmal Rubiacin beigemengt, welches Schunck auch aus gebrauchter Farbebrühe für sich erhielt, indem er die Flüssigkeit mit Säure versetzte, den Niederschlag mit siedendem Alkohol behandelte, das aus der entstehenden tiefgelben Lösung beim Abkühlen sich abscheidende orangefarbene Pulver wieder in siedendem Alkohol löste, der kochenden Lösung Zinnoxydulhydrat zusetzte und heifs filtrirte, wo sich beim Erkalten Rubiacin in hellgelben Nadeln abschied. Er nimmt jetzt für das Rubiacin die Formel $C_{32}H_{11}O_{10}$, für die Rubiacinsäure $C_{32}H_{9}O_{17}$ an; er ist der Ansicht, dafs das Rubiafin bei seiner Umwandlung in Rubiacinsäure durch Eisenoxydsalze zuerst zu Rubiacin werde, und dafs die Rubiacinsäure durch desoxydirende Mittel, wie z. B. Schwefelwasserstoff, zuerst zu Rubiacin und dann zu Rubiafin werde.

Rubiagin ist dem Rubianin, Rubiadin und Rubiafin nach Eigenschaften und Zusammensetzung sehr ähnlich. Bei dem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in Form kleiner citrongelber rundlicher Körner aus, welche nach dem Zerdrücken sich unter der Loupe als aus kleinen concentrisch gruppirten Krystallnadeln bestehend erweisen. Manchmal zeigt es einen Stich ins Orangefarbene, was wahrscheinlich auf einer Verunreinigung beruht. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zu einer bräunlich-rothen Flüssigkeit und verbrennt es dann mit Flamme unter Zurücklassung eines schwer verbrennlichen kohligen Rückstands. In einem Röhrchen erhitzt giebt es eine geringe Menge eines krystallinischen Sublimats, welchem Oeltröpfchen beigemengt sind. Langsam zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt schmilzt es ohne zu sublimiren. Es ist fast unlöslich in siedendem Wasser; in siedendem Alkohol löst es sich leichter als Rubianin und selbst als Rubiadin, und krystallisirt aus der Lösung nicht

beim Erkalten, sondern nur beim freiwilligen Verdunsten. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkler röthlich-brauner Farbe, und die Lösung schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure. In siedender Salpetersäure löst es sich unter Entwicklung salpetriger Säure zu einer gelben Flüssigkeit, auf welcher einige Oeltröpfchen schwimmen; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein nicht näher untersuchter Körper in hellgelben glänzenden Krystallen ab. Rubiagin löst sich in kochender Essigsäure und scheidet sich beim Erkalten der gelben Lösung in kleinen Nadeln ab. Durch Ammoniakflüssigkeit wird es roth gefärbt und beim Sieden langsam gelöst; die blutrothe Lösung verliert beim Verdunsten Ammoniak und hinterläfst das Rubiagin in Form kleiner gelber Krystalle. Leichter löst sich, gleichfalls mit blutrother Farbe, das Rubiagin in kohlensaurem Natron. Aus seinen alkalischen Lösungen wird es durch Säuren in citrongelben Flocken gefällt. Seine ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium geringe Niederschläge; die Flüssigkeit bleibt bei Chlorbarium roth, bei Chlorcalcium carmoisinroth. Rubiagin löst sich in Baryt- und in Kalkwasser mit blutrother Farbe und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd zuerst nur dunkelgelbe Färbung und nach einiger Zeit, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt war, einen orangefarbenen körnigen Niederschlag, die Bleioxydverbindung des Rubiagins; entstand kein Niederschlag, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein orangefarbener flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser in siedendem Alkohol nur wenig löslich, in siedender Lösung von essigsaurem Bleioxyd aber mit dunkelgelber oder Orange-Farbe leicht löslich ist. Auf Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd wird die alkoholische Lösung des Rubiagins bräunlich-gelb, und nach einiger Zeit bildet sich

ein orangefarbener Niederschlag. Bei dem Behandeln von Rubiagin mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid wird die Lösung dunkler, doch nicht so dunkel wie bei Anwendung von Rubiafin oder Rubiacin, aber das meiste Rubiagin bleibt ungelöst; bei dem Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit scheidet sich etwas unverändertes Rubiagin in kleinen gelben Körnchen ab.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Rubiagins schwankt Schunck zwischen den Formeln $C_{32}H_{14}O_{10}$ und $C_{44}H_{17}O_{13}$; er bezweifelt aufserdem die absolute Reinheit der analysirten Substanz.

Rubiagin :	Gefunden	Berechnet			
Kohlenstoff	68,10	C_{32}	67,13	C_{44}	68,57
Wasserstoff	5,14	H_{14}	4,89	H_{17}	4,41
Sauerstoff	26,76	O_{10}	27,98	O_{13}	27,02
	100,00		100,00		100,00

Bleioxyd-Verbindung : (Bei 100° getrocknet)	Gefunden	Berechnet			
Kohlenstoff	31,29	C_{32}	30,91	C_{44}	31,73
Wasserstoff	2,67	H_{14}	2,25	H_{17}	2,04
Sauerstoff	12,60	O_{10}	12,89	O_{13}	12,53
Bleioxyd	53,44	3 PbO	53,95	4 PbO	53,70
	100,00		100,00		100,00.

Je nach der Annahme der einen oder der andern dieser Formeln erklärt Schunck die Bildung des Rubiagins aus Rubian durch die Gleichungen :

$$\underset{\text{Rubian.}}{C_{56}H_{34}O_{30}} + 4\,HO = \underset{\text{Rubiagin.}}{C_{32}H_{14}O_{10}} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_{12}H_{12}O_{12}}$$

$$C_{56}H_{34}O_{30} = C_{44}H_{17}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12} + 5\,HO.$$

Rubiadipin bildet sich stets bei der Gährung des Rubians. Im Allgemeinen gleicht es dem Rubiretin, von dem es sich indefs darin unterscheidet, dafs es auch nach längerem Erhitzen weich und zähe bleibt. Es hat das Ansehen eines

bräunlich-gelben Fetts. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und brennt es dann mit glänzender Flamme und mit Hinterlassung eines kohligen Rückstands; in einem Röhrchen erhitzt stöfst es, wie ein Fett, beifsende Dämpfe aus. Durch siedende Salpetersäure wird es nicht wesentlich angegriffen, aber durch heifse Schwefelsäure wird es verkohlt. In siedendem Wasser wird es zu aufschwimmenden öligen Tropfen. Es löst sich in caustischen Alkalien mit blutrother Farbe, aber die Lösungen schäumen nicht beim Erhitzen, wie es Seifenlösungen thun. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium nur einen geringen Niederschlag. Die alkoholische Lösung giebt mit wenig essigsaurem Bleioxyd versetzt die Bleioxydverbindung als einen blassen röthlich-braunen Niederschlag, welcher in siedendem Alkohol unlöslich, aber auf Zusatz von überschüssigem essigsaurem Bleioxyd zu der siedenden Flüssigkeit mit dunkler bräunlich-rother Farbe leicht löslich ist; aus der letzteren Lösung wird die Bleiverbindung durch Wasser wieder gefällt. Die alkoholische Lösung des Rubiadipins giebt mit essigsaurem Kupferoxyd keinen Niederschlag. — Nach der Analyse der bei 100° getrockneten Bleioxydverbindung drückt Schunck die Zusammensetzung derselben durch die Formel $C_{30}H_{24}O_{8}$, PbO aus, bemerkt aber zugleich, dafs sich nach dieser Formel für das Rubiadipin die Bildung desselben aus Rubian nicht erklären lasse.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	50,89	50,60
Wasserstoff	6,93	6,74
Sauerstoff	10,83	11,26
Bleioxyd	31,35	31,40
	100,00	100,00.

Die Zersetzung des Rubians durch Ferment betrachtet Schunck als im Wesentlichen mit der durch Säuren oder

Alkalien übereinstimmend. Drei Theile Rubian werden durch das Ferment gleichzeitig in verschiedener Weise zersetzt; der erste Theil Rubian verliere Wasser und werde zu Alizarin; der zweite verliere Wasser und gebe Rubiretin und Verantin nach gleichen Aequivalenten; der dritte nehme Wasser auf und gebe Zucker und Rubiafin, oder, bei Aufnahme von 1 Aeq. Wasser mehr, Zucker und Rubiagin. An der Stelle des durch Säure entstehenden Rubianins und des durch Alkalien entstehenden Rubiadins treten, wenn Ferment das zersetzende Agens ist, Rubiafin und Rubiagin auf. Das Rubiadipin, welches sich nur in geringerer Menge bilde, läfst Schunck bei dieser Betrachtung unberücksichtigt. Bei den Zersetzungen des Rubians durch diese verschiedenen Agentien scheinen sich die Zersetzungsproducte ungefähr in demselben Mengenverhältnifs zu bilden : Alizarin in der kleinsten Menge, Rubiretin und Verantin in etwas gröfserer, Zucker, Rubiagin und Rubiafin in der gröfsten.

Den gewöhnlichen Procefs des Färbens mit Krapp betrachtet Schunck als beruhend auf einer Bildung von Farbstoff durch die Einwirkung des im Krapp enthaltenen Ferments auf das Ruban.

Er stellte ferner Versuche darüber an, welche Umstände auf diese Zersetzung des Rubians durch Gährung verzögernd oder beschleunigend wirken. Die Zersetzung der Rubianlösung durch Ferment wurde durch Erhitzen des Gemenges zum Sieden verhindert. Es ergab sich als das einzige Mittel, der Einwirkung des Ferments auf Rubian Einhalt zu thun, das erstere im feuchten Zustand zur Siedetemperatur des Wassers zu erhitzen (gleich starkes Erhitzen des vorher getrockneten Ferments vernichtet seine Wirksamkeit nicht ganz, sondern schwächt sie nur). Der Zusatz verschiedener Substanzen, die man gewöhnlich als antiseptische bezeichnet — wie Schwefelsäure, arsenige Säure, essigsaures Bleioxyd, Queck-

silberchlorid, Terpentinöl — während der Gährung hebt die Einwirkung des Ferments nicht auf, sondern verlangsamt und modificirt sie nur. Je mehr die Einwirkung des Ferments auf Rubian verzögert wird, um so mehr Rubiretin und Verantin und um so weniger Alizarin bildet sich; durch Zusatz kleiner Mengen Alkalien während der Gährung wird die Einwirkung des Ferments wenn nicht beschleunigt, jedenfalls nicht verzögert, und die Menge des gebildeten Alizarins ist dann gröfser, die des Rubiretins und Verantins kleiner.

Durch faulendes Eiweifs, Caseïn, Leim oder Hefe wird das Rubian nicht wesentlich verändert; Emulsin bildete bei längerer Einwirkung auf Rubianlösung etwas Alizarin; die albuminartige Substanz aus der Wurzel von Helianthus tuberosus wirkte in geringem Grade. Schunck betrachtet das in der Krappwurzel enthaltene Ferment nach seiner Wirkung auf Rubian als eine eigenthümliche Substanz und bezeichnet es als *Erythrozym* (ερυθρὸς roth, ζύμη Ferment).

In der oben angegebenen Weise durch Fällung mit Alkohol dargestellt bildet das Erythrozym eine chocoladefarbige körnige Masse. Beim Trocknen backt es zu harten, fast schwarzen Klumpen zusammen. Getrocknet auf Platinblech erhitzt verbreitet es üblen Geruch, wie brennendes Horn, und brennt es dann mit wenig Flamme und unter Hinterlassung von viel Rückstand, welcher bei längerem Erhitzen zu graulich-weifser Asche wird, die fast nur aus kohlensaurem Kalk besteht. Erythrozym quillt, feucht in Wasser eingetragen, auf, ist aber in der röthlich-braunen Flüssigkeit nur suspendirt, nicht gelöst enthalten. Wird die wässerige Flüssigkeit, welche das Erythrozym suspendirt enthält, gekocht, so scheidet sich dasselbe in Form schmutzig-rother Flocken ab; derselbe Erfolg tritt auf Zusatz von Alkohol oder von Salzen (Chlornatrium oder Chlorammonium z. B.) ein. Schunck betrachtet das Erythrozym als eine wahre Verbindung einer organischen

Substanz mit Kalk. Beim Behandeln desselben mit Säuren selbst mit Essigsäure, giebt es Kalk ab und es bleiben gelblich-braune Flocken, die in Wasser nicht mehr so wie das ursprüngliche Erythrozym aufquellen (selbst nicht auf Zusatz von Kalkwasser), und sich in caustischen Alkalien mit blasser Purpurfarbe auflösen; die ammoniakalische Lösung giebt mit den meisten Salzen von Erden und schweren Metallen röthlich-braune flockige Niederschläge; bei dem Kochen der Lösung in Aetznatron entwickelt sich Ammoniak. Durch siedende Salpetersäure und durch concentrirte Schwefelsäure wird das Erythrozym zersetzt. Bei längerem Stehen der wässerigen Emulsion in der Wärme zersetzt sich das Erythrozym unter Gasentwicklung und eigenthümlichem, nicht eben fauligem Geruch; im Anfang der Zersetzung wirkt es auf Rubian energisch ein, aber wenn es zu einer rothen flockigen Masse geworden ist, ist seine Wirksamkeit in dieser Beziehung sehr geschwächt; in dem letzteren Stadium wirkt es auf Zuckerlösung zersetzend ein, die dadurch sauer reagirend wird.

Das zur Analyse verwendete Erythrozym war dargestellt worden durch Fällung eines mit lauem Wasser bereiteten Krappauszugs mittelst Alkohol, Auswaschen des Niederschlags mit siedendem Alkohol und dann mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser einfach-essigsaures Bleioxyd nicht mehr fällte, und rasches Trocknen bei 100° C. Nach der Analyse zweier Präparate von verschiedenen Darstellungen stellt Schunck dafür die Formel $C_{56}H_{44}N_{2}O_{40} + 4\ CaO$ auf.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	40,93	41,20	40,48
Wasserstoff	4,22	4,68	4,09
Stickstoff	3,26	—	3,37
Sauerstoff	37,90	—	38,57
Kalk	13,69	13,48	13,49
	100,00		100,00.

Bei der Gährung selbst verliert diese Substanz nach Schunck zuerst die Elemente der Kohlensäure und des Wassers, dann auch die des Ammoniaks.

Schliefslich erörtert Schunck noch die Frage, ob in der Krappwurzel Ein Farbstoff oder mehrere gebildet werden. Er beharrt bei seiner schon früher ausgesprochenen Ansicht, dafs die färbende Wirkung des Krapps lediglich auf dem Alizarin beruhe, und dafs, was man von andern Farbstoffen darin noch aufzufinden glaubte, nur unreines Alizarin sey. Die als Purpurin, Krapp-Purpur oder Oxylizarinsäure bezeichnete Substanz sey namentlich nur ein Gemenge von Alizarin und Verantin. Aufser dem für die Unterstützung dieser Ansicht schon früher Angeführten *) theilt Schunck auch noch Analysen des nach Wolff und Strecker's Methode bereiteten Purpurins mit, wonach sich die Zusammensetzung desselben als die eines Gemenges von Alizarin und Verantin in veränderlichen Verhältnissen betrachten läfst.

Chemische Notizen;

von Dr. *A. v. Planta* und Dr. *Aug. Kekulé.*

I. Analyse der Schwefelquelle von Serneus.

Unfern des Dorfes Serneus im hinteren Theile des Prättigau, eines Seitenthales des Rheins im Kanton Graubünden, entspringt eine schon seit langer Zeit als Heilquelle benutzte Quelle.

---

*) Vergl. diese Annalen LXXXI, 349.

Sie liefert nach unseren Messungen in 1 Minute 45,000 Cubikcentimeter Wasser. Ihre Temperatur wurde am 5. und 6. October 1852 bei 10°,5 und bei 7° Luftwärme zu 7° R. gefunden.

Das Wasser reagirt von freier Kohlensäure vorübergehend sauer, riecht lebhaft nach Schwefelwasserstoffgas und setzt auch in den zum Sammeln dienenden Becken feinen Schwefelschlamm ab; es zeigt im Uebrigen keinen besondern Geschmack.

Das spec. Gewicht wurde = 1,00073 gefunden.

Die im Allgemeinen nach dem jetzt üblichen Verfahren ausgeführte Analyse ergab folgende Zusammensetzung (die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet):

	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
a. *Fixe Bestandtheile*:		
Kohlensaurer Kalk . .	0,2385	1,8321
Kohlensaure Magnesia .	0,1097	0,8420
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0003	0,0027
Schwefelsaures Kali ..	0,0391	0,3005
Schwefelsaures Natron .	0,0447	0,3437
Chlornatrium	0,0018	0,0142
Kohlensaures Natron .	0,1026	0,7877
Thonerde	0,0012	0,0095
Kieselerde	0,0077	0,0596
Phosphorsäure . . .	Spuren	
Baryt, Strontian . .	Spuren	
Fluor	Spuren	
Jod, Brom	nicht nachweisbar.	
Mangan	nicht nachweisbar.	
Quellsäuren	nicht nachweisbar.	
Summe d. fixen Bestandth.	0,5460	4,1920
direct bestimmt	0,5380	4,1318

		In 1000 Theilen		Im Pfund = 7680 Gran	
b. *Flüchtige Bestandtheile:*					
Kohlensäure, die mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist .	0,1625		1,2487		
Wirklich freie Kohlensäure	0,1323		1,0167		
Sogenannte freie Kohlens. . . .		0,2949	. . .	2,2654	
Schwefelwasserstoffgas		0,0004	. . .	0,0032.	

Auf Volumina berechnet beträgt bei der Quellentemperatur und bei Normalbarometerstand :

	1000 CC. enthalten Cubiccentim.	1 Pfd.=32 Cub.Zoll enthält Cub. Zoll
Die wirklich freie Kohlensäure .	69,00	2,208
Die sogenannte freie Kohlensäure	154,00	4,928
Der Schwefelwasserstoff . . .	0,287	0,009.

II. Analyse zweier Kalksteine.

Die untersuchten Steine stammen von Zizers im Kanton Graubünden, wo sie, mehr oder weniger dünne Zwischenlager im Flysch bildend, vorkommen.

Nr. 1 ist ein schiefriger, Nr. 2 ein blättriger dunkelblaugrauer Kalk von erdigem Bruch. Beim Brennen werden beide schmutzig-gelb und verhalten sich sehr mager. Sie werden von Praktikern als guter Wetterkalk und selbst ohne Cementzusatz zu Wasserbauten gerühmt.

a. *Analyse des ungebrannten Steines.*

		I.		II.
Specifisches Gewicht		2,72		2,69
In Salzsäure lösliche Bestandtheile :				
Kohlensaurer Kalk . . .	77,72		55,59	
Kohlensaure Magnesia . .	0,84		1,15	
Kohlensaures Eisenoxydul	1,49		2,75	
Thonerde	0,25		1,23	
Manganoxydul u. Oxyd .	0,09		Spur	
Summe		80,39	. . .	60,72.

	I.		II.	
In Salzsäure unlöslicher Theil:				
Kieselerde	16,79		35,23	
Thonerde	0,48		1,76	
Eisenoxyd	0,97		0,41	
Spuren von Kalk etc. und Verlust	0,35		0,38	
direct bestimmt	. . .	18,59	. . .	37,78
Wasser		0,54		. . . 1,50
Spuren von Chlormetallen, schwefels. u. phosphors. Salzen u. Verlust		0,48		
		100,00		100,00.

b. *Analyse des gebrannten Steines* *).

	I.	II.
Kalk	67,74	42,07
Magnesia	0,61	0,74
Eisenoxyd	3,10	2,79
Thonerde	1,42	1,58
Kieselerde	3,46	3,22
Sand (in Salzsäure unlöslich)	23,64	50,02
Chlormetalle etc. u. Verlust	0,03	—
	100,00	100,42.

III. Analyse von Gallensteinen.

Die untersuchten Steine stammen aus der Gallenblase eines Mannes, der, etwa 60 Jahre alt, seinem Leben selbst ein Ende machte.

Ueber die durch sie veranlafsten Krankheitserscheinungen können wir Nichts mittheilen, da das betreffende Individuum niemals einen Arzt consultirte und da nach Mittheilungen des Kreisphysikus, dessen Gefälligkeit wir die untersuchten Steine verdanken, aufser der Gallenblase kein Organ einen auffallend abnormen Zustand zeigte.

*) Kalk und Magnesia sind aus dem ungebrannten Stein berechnet, alles Uebrige direct bestimmt.

Die Gallenblase war dicht mit den Steinen angefüllt, so dafs sie theilweise mit Gewalt von der Haut mufsten losgelöst werden.

Das Gesammtgewicht aller Steine (etwas uns nicht zugekommenen Gries ungerechnet) betrug 12,5 Gramm; es waren in Allem vierzig, darunter sechs gröfsere von 1,8 bis 1 Gramm Gewicht.

Sie hatten die Gestalt von durch Aneinanderliegen unregelmäfsig polyëdrisch gewordenen Kugeln und bestanden der Hauptmasse nach aus schwach gelb gefärbtem krystallinischem Cholestrin von durch Structur und Färbung erkennbarer schichtweiser Ablagerung. Im Innern enthielten sie eine braune körnige Substanz (Gallenfarbstoff-Kalk?) mit einzelnen freistehenden Cholesterinkrystallen.

Die Analyse wurde, um vergleichbare Resultate zu erhalten, nach demselben Verfahren ausgeführt, das von Hein *) und Sthamer **) angewandt worden.

		I.	II.
Absolutes Gewicht		1,79	1,56
Specifisches Gewicht		1,0814	0,789 ***)
Zusammensetzung in 100 Theilen :			
Trockenverlust		4,89	5,02
In Alkohol lösliche Stoffe	Cholesterin	90,82	90,11
	verseifbares Fett	2,02	1,90
Rückstand	in Ammoniak löslich	0,20	0,54
	in Ammoniak unlöslich	1,35	1,56
Asche †)		0,28	0,33
In Wasser lösliche Stoffe		0,79	0,54 (In Wasser lösliche Stoffe und Verlust)
Verlust		—	
		100,35	100,00.

*) Journ. f. pr. Chem. XL, 47; Pharm. Centralbl. 1847, 354.

**) Arch. Pharm. [2] LIX, 159; Pharm. Centralbl. 1849, 932.

***) Der Stein war innerlich hohl, daher sein niedriges spec. Gewicht.

†) Die Asche bestand im Wesentlichen aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, sie enthielt etwas Eisen und Spuren von Kochsalz.

Ueber die Verbindungen des Schwefeläthyls und des Schwefelmethyls mit Chlormetallen;

von *A. Loir* *).

Man betrachtet gewöhnlich das Mercaptan als Alkohol, dessen Sauerstoffgehalt durch Schwefel ersetzt ist, und nimmt an, dafs das s. g. Schwefeläthyl (der Schwefelwasserstoffäther) zum Mercaptan in derselben Beziehung stehe, wie der gewöhnliche Aether zum Alkohol. Da sich der Alkohol und der Aether mit gewissen Chlormetallen zu krystallinischen Verbindungen vereinigen, suchte ich analoge Verbindungen mit Mercaptan und Schwefeläthyl und den entsprechenden Methylverbindungen hervorzubringen. Ich will hier zunächst Resultate über die Verbindungen mittheilen, welche Schwefeläthyl und Schwefelmethyl mit gewissen Chlormetallen bilden.

Schwefeläthyl und Quecksilberchlorid, C_4H_5S, HgCl. — Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid einige Tropfen Schwefeläthyl, oder eine Lösung desselben in Alkohol oder in Aether, oder das Wasser womit das Schwefeläthyl gewaschen wurde, so scheiden sich beim Umschütteln reichlich feine durcheinander gewirrte Krystallnadeln ab. War zuviel Schwefeläthyl zugesetzt worden, so scheidet sich am Boden des Gefäfses eine zähe weifse Masse aus, welche in Berührung nit frischer Quecksilberchloridlösung zu Nadeln wird.

Diese Nadeln wurden durch Filtration getrennt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Ihre Lösung in siedendem Alkohol gab beim Erkalten schöne lange feine Krystallnadeln.

*) Compt. rend. XXXVI, 1095.

Die so erhaltene Verbindung ist farblos; sie bricht das Licht stark; sie riecht sehr unangenehm; sie ist specifisch schwerer als Wasser; bei 90° ist sie vollständig zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit geschmolzen, welche beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen wird, die von mehreren Mittelpunkten aus sich strahlenförmig verbreiten. In einer Röhre über der Weingeistlampe erhitzt wird diese Verbindung zersetzt; sie giebt einen erheblichen kohligen Rückstand, metallisches Quecksilber, und dicke übelriechende weifse Dämpfe. Diese Dämpfe brennen bei Annäherung eines entzündeten Körpers mit grüner Flamme, unter Bildung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff. — An der Luft verliert die Verbindung Schwefeläthyl, und die Krystalle werden an der Oberfläche undurchsichtig; wahrscheinlich beruht der Geruch der Verbindung auf einer ähnlichen theilweisen Zersetzung. — Durch langsames Verdunsten der Lösungen dieser Verbindung in Aether und in Holzgeist erhielt ich schöne schief-rhombische Krystalle; die Prismenflächen waren zu einander unter 77° 12′ und 103° 40′ geneigt, die Neigung der Basis zu zwei Prismenflächen beträgt 73° 10′.

Durch Schwefelwasserstoff wird diese Verbindung unter Bildung von Schwefelquecksilber zersetzt; bewerkstelligt man diese Zersetzung, indem man einen Strom trockenes Schwefelwasserstoffgas auf die Krystalle einwirken läfst, so entwickeln sich reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoff und Schwefeläthyl verdichtet sich. — Salpetersäure greift die Verbindung selbst in der Kälte an, unter Entwicklung röthlicher Dämpfe; die bei dieser Einwirkung entstehende Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. Dasselbe zeigt sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefeläthyl. — Siedende Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Schwärzung der Flüssigkeit. — Kali und Kalk färben die Krystalle gelb. —

Ammoniak giebt mit einer ätherischen Lösung der Verbindung Chlorquecksilber-Amidquecksilber.

Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel C_4H_5S, HgCl.

	Gefunden	Berechnet
Quecksilber	55,68	55,36
Chlor	19,84	19,67
Schwefel	8,43	8,85
Kohlenstoff	12,68	13,33
Wasserstoff	3,06	2,79
	99,69	100,00.

Schwefeläthyl und Platinchlorid $(C_4H_5S)_2$, $PtCl_2$. — Diese Verbindung entsteht unter denselben Umständen wie die vorhergehende, und zeigt auch ähnliche Eigenschaften und Reactionen. Sie schmilzt bei 108°. In einem Schälchen erhitzt brennt sie mit grüner, stark rufsender Flamme und hinterläfst sie metallisches Platin. Ihre alkoholische Lösung fällt die Kalisalze. Ihre Zusammensetzung ist $(C_4H_5S)_2$, $PtCl_2$.

	Gefunden	Berechnet
Platin	37,81	37,95
Chlor	26,43	27,38
Schwefel	12,74	12,33
Kohlenstoff	18,84	18,49
Wasserstoff	4,58	3,85
	100,40	100,00.

Als bei den vorhergehenden Versuchen Schwefelmethyl an der Stelle von Schwefeläthyl angewendet wurde, bildeten sich krystallinische Verbindungen von demselben Aussehen, denselben Eigenschaften und Reactionen, wie die vorhergehenden. Es wurden in ihnen nur der Quecksilber- und der Platingehalt bestimmt, und 61,09 pC. Quecksilber und 42,74 pC. Platin gefunden. Die den oben angegebenen entsprechenden Formeln verlangen 60,24 pC. Quecksilber und 42,64 pC. Platin.

Ich werde später noch Verbindungen des Schwefeläthyls und Schwefelmethyls mit andern Chlormetallen und Jodmetallen beschreiben.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf amylätherschwefelsauren Kalk;

von *M. Berthelot**).

Erhitzt man amylätherschwefelsauren Kalk mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf 250°, so geht eine Zersetzung unter Bildung eines Amylaminsalzes vor sich.

Dieses erhellt aus folgenden Thatsachen. Als die Substanzen in einem verschlossenen Gefäfse während zwei Stunden erhitzt worden waren, wurden sie mit Kali destillirt und die entweichenden Dämpfe in wässeriger Salzsäure condensirt. Diese Flüssigkeit wurde dann zur Trockne verdampft, in der Kälte mit wasserfreiem Alkohol behandelt, die Lösung von neuem eingedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die Flüssigkeit in der Hitze mit Platinchlorid versetzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, deren Analyse zu der Formel $C_{10}H_{13}N, HCl + PtCl_2$ führte :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	19,4	20,5
Wasserstoff	5,2	4,8
Platin	33,9	33,6.

Die Zersetzung läfst sich in folgender Weise ausdrücken :

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O, SO_3 \\ CaO, SO_3 \end{matrix}\right\} + NH_3 = C_{10}H_{13}N, HO, SO_3 + CaO, SO_3.$$

Sie entspricht ganz der vergleichenden Zusammenstellung, welche Wurtz für die Aethylbasen und die Aetherarten

---

*) Compt. rend. XXXVI, 1098.

gegeben hat. Im vorliegenden Falle trifft die Analogie um so mehr zu, da das Amylamin — welches bisher nur mittelst einzelner Amylätherarten (des Cyansäureäthers, Bromwasserstoffäthers u. a.) dargestellt wurde — sich bei der Zersetzung der amylätherschwefelsauren Salze bildet, gerade so wie sich Aetherarten bei der Zersetzung der ätherschwefelsauren, amylätherschwefelsauren und ähnlicher Salze, nach dem von Pelouze angegebenen allgemeinen Verfahren, bilden :

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O, SO_3 \\ CaO, SO_3 \end{matrix}\right\} + Cy \cdot K = C_{10}H_{11} \cdot Cy + KO, SO_3 + CaO, SO_3.$$

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O, SO_3 \\ CaO, SO_3 \end{matrix}\right\} + NH_2 \cdot H = C_{10}H_{11} \cdot H_2N, HO, SO_3 + CaO, SO_3.$$

Durch Erhitzen von ätherschwefelsaurem Baryt mit Ammoniak auf 250° und Behandeln des Products in der vorhergehenden Weise wurde ein zerfliefsliches, in wasserfreiem Alkohol lösliches salzsaures Salz erhalten, dessen Platindoppelsalz bei Behandlung mit Kali ein entzündliches alkalisches Gas gab. Hier hatte sich ohne Zweifel Aethylamin gebildet.

Bereitung von reinem Kalihydrat.

Wenn man Salpeter mit metallischem Kupfer zum Glühen erhitzt, so wird die Salpetersäure vollständig zersetzt und man erhält ein Gemenge von reinem Kali mit Kupferoxyd. Auf diese Weise kann man sich zu analytischen Zwecken sehr bequem reines Kalihydrat bereiten, da es sehr leicht ist, sich vollkommen reinen Salpeter zu verschaffen. Auf 1 Theil zerriebenen Salpeter nimmt man 2 bis 3 Theile Kupfer in Form von käuflichem Blech, von der Dünne, dafs es sich mit der Scheere in kleine Stückchen zerschneiden läfst. Diese füllt man mit dem Salz in abwechselnden schmalen Schichten

in einen eisernen Tiegel und setzt diesen, bedeckt, etwa ½ Stunde lang einer mäfsigen Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, womit sie sich stark erhitzt, die Kalilauge in einen schmalen, verschliefsbaren Cylinder gegossen, vollkommen klären gelassen und dann von dem abgesetzten Kupferoxyd mit einem Heber klar abgezogen. Sie enthält keine Spur Kupfer aufgelöst. Um sie frei von Kohlensäure zu erhalten, bewahrt man sie am besten auf die von Dr. Mohr angegebene Art auf; man verschliefst nämlich die Flasche mit einem Kork, durch den ein an beiden Enden offenes, mit einem gröblichen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefülltes Rohr luftdicht gesteckt ist.

Es wird am zweckmäfsigsten seyn, sich für diese Operation einen kupfernen Tiegel machen zu lassen, weil bei Anwendung eines Tiegels von Eisen, namentlich eines von Gufseisen, das Kali ein wenig durch Kohlensäure und Kieselsäure verunreinigt wird. — Eisen zersetzt den Salpeter eben so vollständig wie Kupfer; aber wegen dieses Gehaltes an Kohlenstoff, Silicium, Phosphor etc. ist es zur Bereitung von vollkommen reinem Kali nicht anwendbar.

Bei dem obigen Verhältnifs von Salpeter und Kupfer wird letzteres zum Theil nur zu Oxydul oxydirt. Man kann es bei einer neuen Bereitung von Kali zum zweiten Mal anwenden, indem man dann auf 1 Theil Salpeter 1 Theil von diesem Oxyd und 1 Theil metallisches Kupfer nimmt. Zuletzt kann man es, nach dem völligen Auswaschen, zur Bereitung von Kupfervitriol benutzen.

W.

Phosphortitan.

H. Rose hat bekanntlich eine Verbindung von Titanchlorid mit Phosphorwasserstoff dargestellt *). Sie ist ein brauner, amorpher Körper, von dem er angiebt, dafs er bei der Sublimation einen äufserst dünnen *kupferfarbenen* Ueberzug von metallischem Titan hinterlasse. Da es sich nun seitdem gezeigt hat, dafs der auf gleiche Weise aus der analogen Ammoniakverbindung entstehende kupferfarbene Körper nicht metallisches Titan, sondern Stickstofftitan ist, so schien es wahrscheinlich, dafs jener Körper ein kupferfarbenes Phosphortitan seyn könne. Hr. Easter aus Baltimore hat diese Verbindung von Rose dargestellt, und zwar in einem so eingerichteten Apparat, dafs er sie gleich nach ihrer Bildung dampfförmig mit Phosphorwasserstoffgas durch ein bis zum Glühen erhitztes Glasrohr treiben konnte. Es wurde hierbei keine Spur von einem kupferfarbenen Körper erhalten, sondern das Glas bedeckte sich mit einer sehr dünnen Lage von einer grauen, halb metallisch glänzenden, kaum ablösbaren Substanz, die sich als Phosphortitan erwies. Es ist ausgezeichnet durch den ganz aufserordentlich blendenden Glanz, mit dem es auf schmelzendem Salpeter oder chlorsaurem Kali verbrennt. Zu einer quantitativen Analyse reichte die erhaltene Menge nicht hin. — Durch Glühen eines Gemenges von Titansäure, Phosphorsäure und Kohle im Kohlentiegel bei Nickelschmelzhitze konnte dieses Phosphortitan nicht erhalten werden.

W.

*) Pogg. Ann. XXIV, 141.

Campher aus Sassafrasöl.

Bei Versuchen, welche Hr. Faltin über die Einwirkung von Chlorgas auf Sassafrasöl anstellte, fand derselbe, dafs dieses dadurch, unter Bildung von viel Chlorwasserstoffsäure, in eine dicke zähe Masse verwandelt wird, die nach der Neutralisirung mit Kalkmilch bei der Destillation eine kleine Menge Campher giebt, in Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen identisch mit dem gewöhnlichen Campher. Ohne die Einwirkung von Chlor konnte er aus dem Oel nicht erhalten werden. Wahrscheinlich entsteht er aus einem in dem Sassafrasöl enthaltenen sauerstofffreien Oel. Diese Beobachtung hat darum einiges Interesse, weil der Sassafrasbaum zu den Laurineen, also zu derselben Familie wie der japanische Campherbaum gehört. *W.*

Reaction auf Anilin.

Vermischt man Anilin oder ein Salz desselben, selbst in sehr kleiner Menge, auf einer Porcellanfläche mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali, so nimmt das Gemische nach einigen Minuten eine rein blaue Farbe an, weit verschieden von der, welche Strychnin unter gleichen Umständen hervorbringt. Nach einiger Zeit verschwindet jedoch diese Farbe wieder. Diese Reaction ist von Hrn. F. Beifsenhirtz entdeckt worden. *W.*

Ausgegeben den 29. September 1853.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

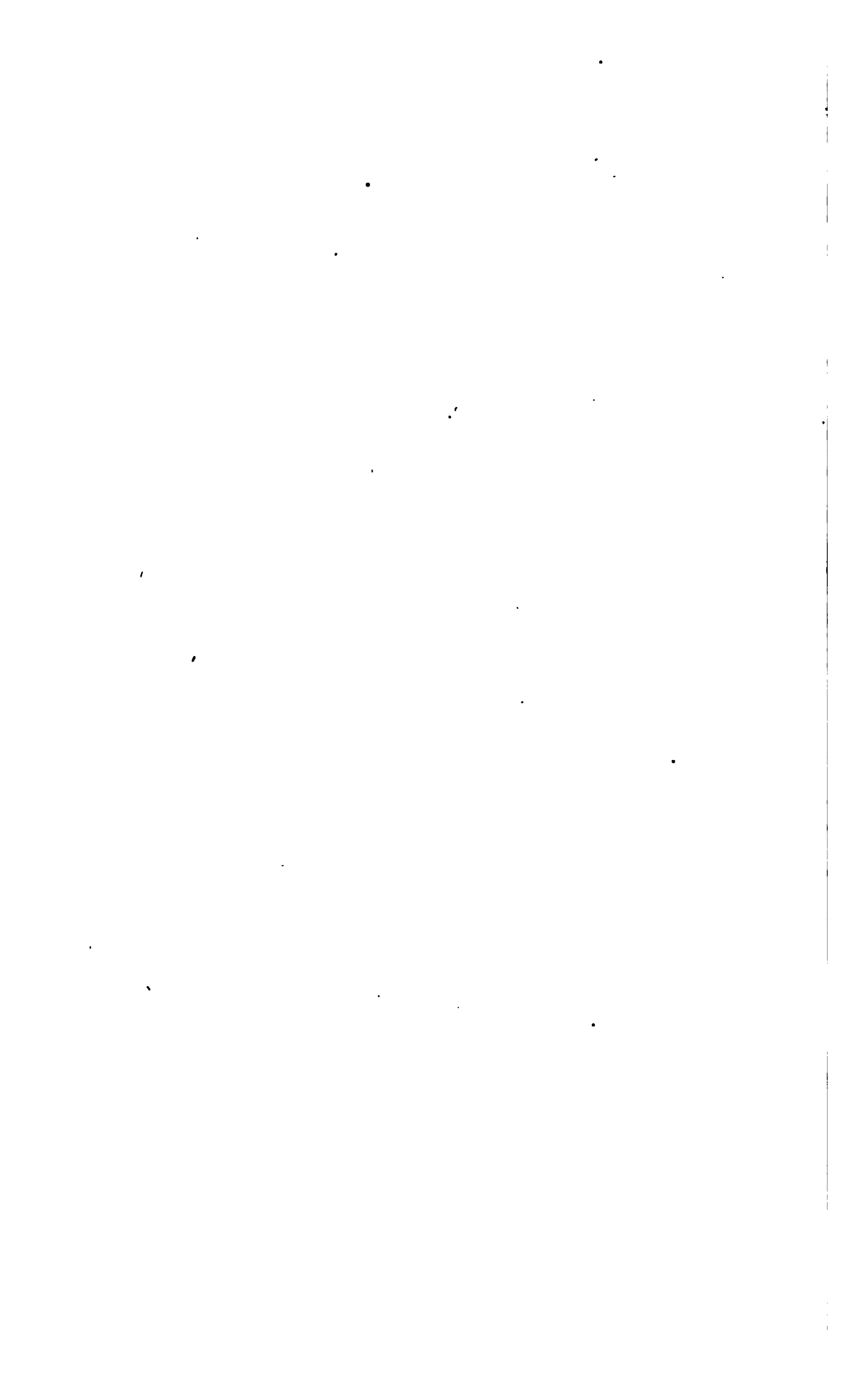
von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp.*

Neue Reihe. Band XII.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.
1853.



ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band LXXXVIII.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1853.

Inhaltsanzeige des LXXXVIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Jahresbericht zur Ergänzung der im Jahr 1853 in den Annalen erschienenen Abhandlungen.

A. *Physik.*

Seite

B. *Chemie.*

a. Unorganische Chemie.

Drittes Heft.

c. Analytische Beiträge.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVIII. Bandes erstes Heft.

Chemische Untersuchungen über die Respiration des Schlammpeizgers (Cobitis fossilis);

von Dr. *M. Baumert* *).

Die zur Gattung Cobitis gehörenden Fischarten zeichnen sich bekanntlich durch eigenthümliche Respirationserscheinungen aus. Beobachtet man z. B. Schlammpeizger, welche sich in offenen, mit Wasser gefüllten Glasgefäfsen befinden, so sieht man diese Thiere in unregelmäfsigen Intervallen zur Oberfläche des Wassers emporsteigen und atmosphärische Luft durch den Mund einziehen. Im nächsten Augenblick, während der Fisch zum Boden des Behälters zurückkehrt, entweichen aus seiner Afteröffnung grofse Gasblasen in mehr oder minder beträchtlicher Menge. Bisweilen wiederholt sich dieser Vorgang mehrmals in kurzen Zeiträumen, bisweilen vergehen aber auch Stunden, ja halbe Tage, bevor der Schlammpeizger zum zweitenmale die Oberfläche des Wassers aufsucht.

Nicht viel weniger unregelmäfsig ist bei diesen Fischen die Kiemenrespiration. Im Allgemeinen, selbst bei jüngern Individuen auffallend langsam, setzt sie nicht selten eine Zeit

*) Im Auszug aus einer Dissertationsschrift vom Verfasser mitgetheilt.

lang vollkommen aus. Solche Pausen treten besonders ein, nachdem der Fisch durch den Mund atmosphärische Luft eingenommen hat. Alsdann liegt er ohne bemerkbare Bewegung der Kiemendeckel regungslos auf dem Boden des Gefäfses und erst allmälig und mit steigender Schnelligkeit beginnen die Kiemen von neuem ihre Function.

Diese scheinbar so regellosen Respirationsthätigkeiten haben schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Naturforscher erregt. Ich verweise in dieser Beziehung auf die Arbeiten von Erman *) und Bischof **).

1. *Verfahren, um die vom Wasser absorbirten Gase zu gewinnen.*

Die nachstehende Methode ist zuerst von Bunsen benutzt worden und führt bei einiger Uebung eben so schnell als sicher zum Ziel. Sie ist in kurzem folgende :

Ein Glasballon von 1 bis 2 Litres Capacität dient zur Aufnahme des auszukochenden Wassers. Mit demselben wird der zur Aufsammlung der Gase bestimmte Apparat durch ein dickes Rohr von vulkanisirtem Kautschouk luftdicht verbunden (siehe Fig. 1 der Tafel). Zur Herstellung dieses Apparats wählt man eine Röhre von leicht schmelzbarem Glase aus, deren Wandungen 1½ bis 2 Mm. dick sind und deren Durchmesser 20 bis 25 Mm. im Lichten beträgt. Es ist besonders darauf zu achten, dafs die einzelnen Theile des Apparats in richtigem Verhältnifs zu einander stehen. Der Theil *a* der Röhre, bestimmt, die Gase des im Ballon befindlichen Wassers aufzunehmen, mufs so geräumig seyn, dafs er von der entwickelten Luft höchstens zur Hälfte angefüllt wird; aufserdem

---

*) Gilbert's Annalen der Physik Bd. XXX, S. 112.

**) Journal für Chemie und Physik von Dr. J. S. C. Schweigger. Bd. XXII, S. 78.

ist aber auch die Länge der Röhre *a* der Gröfse der Quecksilberwanne anzupassen. Die Dimensionen des Röhrenstücks *g d*, welches das beim Erwärmen sich ausdehnende Wasser des Glasballons aufnehmen soll, sind so einzurichten, dafs nach vollendetem Auskochen das Niveau des Wassers ungefähr die Mitte der Kugel *c* erreicht hat. Bei *d* und *e* wird die Röhre hinreichend verengt, damit sie an diesen Stellen durch die Löthrohrflamme leicht abgeschmolzen werden kann. Es ist hierbei wesentlich, das Lumen des Glascylinders durch Zusammenfallenlassen des Glases zu verdicken; ohne diese Vorsicht ist der Apparat äufserst zerbrechlich und würde überdiefs während des Zuschmelzens durch den Luftdruck nach innen durchbohrt werden. An das offene, ausgezogene Ende *f* der Röhre wird ein kleines Rohr von vulkanisirtem Kautschouk befestigt.

Es kommt nun zunächst darauf an, den Glasballon mit der zur Aufsammlung der Gase bestimmten Röhre in einer Weise zu verbinden, welche die Communication beider Theile leicht zu unterbrechen oder wieder herzustellen gestattet. Diefs erreicht man am einfachsten durch einen kleinen massiven Glascylinder, der in die weite Kautschoukröhre, ohne diese auszufüllen, hineingeschoben werden kann. Nachdem nämlich die letztere an den Hals des Ballons luftdicht befestigt worden ist, wird der Glasballon mit dem auszukochenden Wasser vollgefüllt. Ueber die Ligatur *a* (siehe Figur 2) wird eine zweite *b* um die Kautschoukröhre geschlungen und so weit zugezogen, dafs der als Ventil dienende Glasstab nicht in den Ballon hinabgleiten kann. Jetzt wird ebenfalls die Kautschoukröhre voll Wasser gefüllt, der massive Glascylinder in die Röhre eingelassen und durch eine starke, luftdicht schliefsende Ligatur *d* (Figur 2) in der Mitte zusammengeschnürt. Zuletzt wird der in Figur 1 abgebildete Apparat mit seinem untern Ende *g* in die Kautschoukröhre

eingesenkt und durch eine starke Ligatur gleichfalls luftdicht mit ihr verbunden.

Die nun folgende Aufgabe ist, den mit dem Glasballon vereinigten Apparat luftleer zu machen. Hierzu bringt man beide in eine horizontale Lage. Bei dieser Stellung des Apparats fliefst das über dem Glasventil im Kautschoukrohr befindliche Wasser in den Theil *c g* der Röhre (Fig. 1) und erfüllt diesen etwa zur Hälfte. Dasselbe wird durch zwei kleine Spiritusflammen allmälig und gleichförmig erhitzt und so lange in starkem Kochen erhalten, bis man annehmen kann, dafs die im vorgelegten Apparate enthaltene Luft vollständig durch den Wasserdampf verdrängt ist. Dazu reicht bei den gegebenen Dimensionen ein 5 bis 6 Minuten langes, ununterbrochenes Kochen hin. Ist man von der Luftleere des Apparats überzeugt, so läfst man das vordere Ende der Kautschoukröhre *h* durch einen Gehilfen luftdicht zusammenpressen, entfernt im nächsten Augenblick die Lampen und schmilzt die Röhre bei *e* mit dem Löthrohre ab. Wenn das Auskochen des im Ballon enthaltenen Wassers nicht nur gelingen, sondern auch gefahrlos seyn soll, mufs der kleine mit dem Ballon verbundene Apparat luftleer seyn. Diefs giebt sich, nachdem der Apparat vertical gestellt und in dieser Stellung befestigt ist, theils durch das von selbst fortdauernde Kochen des Wassers in der Röhre *g c d* zu erkennen, theils erst, wenn die Ligatur bei *d* (Figur 2) durchschnitten und damit die Communication zwischen Ballon und Apparat wieder hergestellt ist. Alsdann wird die starke Kautschoukröhre von der äufseren Luft kräftig nach innen gedrückt und es tritt sogleich eine lebhafte Gasentwicklung im Wasser des Ballons ein. Man fängt nun an, den Ballon allmälig zu erwärmen und bringt das Wasser in demselben zum Kochen. Letzteres mufs so lange fortgesetzt werden, als sich neben Wasserdampf noch Luftblasen entwickeln. Durch die Gröfse

und die Form der emporsteigenden Blasen läfst sich dieser Zeitpunkt leicht erkennen. Immer aber ist es rathsam, das Kochen noch etwas länger fortzusetzen, weil das Wasser den letzten Antheil Luft und zumal den Sauerstoff mit grofser Beharrlichkeit zurückhält. So lange übrigens die mit Wasser sich allmälig füllende Röhre *g c d* die Temperatur von 100° noch nicht erreicht hat, so lange ferner die starke Kautschoukröhre nach innen comprimirt ist, so lange ist eine Explosion durchaus nicht zu befürchten. Durch künstliche Abkühlung läfst sich der Erwärmung der Röhre *g c d* vorbeugen; der zweite Punkt kann dadurch sicher erreicht werden, dafs der Theil *a* (Figur 1) der Röhre mindestens noch einmal so grofs genommen wird, als das Gesammtvolum der im Wasser enthaltenen Gase es erfordert. Hat man sich schliefslich überzeugt, dafs sich nur noch Dampfblasen entwickeln, so schmilzt man die Röhre bei *d* (Figur 1) mittelst des Löthrohrs ab, um später die eingeschlossenen Gase in das Eudiometer überzufüllen.

Nach diesem Verfahren erhält man allerdings die gesammte Luftmenge, welche das Wasser enthielt, jedoch nicht ausschliefslich in dem zur Aufnahme derselben bestimmten Röhrenstücke *a* (Fig. 1). Ein Theil dieser Luft erfüllt aufserdem noch den über dem Wasser befindlichen Raum der Kugelröhre *g c d*. Diese letztere Quantität könnte man nachträglich für sich messen, wenn nicht das mit der Luft in Berührung stehende Wasser während des Erkaltens einen Theil dieser Luft von neuem absorbirte und wenn nicht überdiefs der Eintritt des Wassers in das Eudiometer während des Ueberfüllens zu befürchten wäre. Eine geringe Abänderung reicht indessen hin, den eben beschriebenen Apparat auch zur Bestimmung der absoluten Luftmenge tauglich zu machen. Für diesen Zweck werden die Theile *d* und *e* der Röhre nicht abgeschmolzen, sondern auf andere Weise vor dem

Zutritt der äufseren Luft bewahrt. Es kommt dann nur darauf an, den Verschlufs so einzurichten, dafs er nach Belieben angebracht oder entfernt werden kann, ohne dafs dadurch die Capacität der Röhre *a* beeinträchtigt wird. Hierzu dient eine kleine metallene Zwinge (Fig. 3), die aus zwei Platten besteht, welche durch eine Schraube fest gegen einander geprefst werden können. Die innere Fläche der Platten ist nicht eben, sondern steigt nach der Mitte sehr sanft an. Dadurch wird die Kautschoukröhre *h* längs der Hauptachse besonders stark zusammengeprefst und sicher geschlossen. Diese Zwinge wird, nachdem der Apparat wie früher luftleer gemacht worden ist, und während der Gehilfe bei *h* die Kautschoukröhre zusammengedrückt hält, zwischen den Punkten *f* und *h* eingeschoben und mittelst der Schraube zugezogen. Die Röhre *a* ist graduirt und durch exacte Kalibrirung ihr Gesammtinhalt, so wie der zwischen zwei Theilstrichen gelegene Raum bestimmt. Der untere Theil dieser Röhre wird mit der Kugelröhre *g c d* durch eine vulkanisirte Kautschoukröhre verbunden, in deren Lumen ebenfalls ein massiver Glasstab eingeschoben ist. Auf diese Weise ist der in Figur 1 abgebildete Apparat in zwei Theile getheilt, die be *d* durch einen Kautschoukverband zusammenhängen. Vor dem vollendeten Auskochen des im Ballon enthaltenen Wassers ist natürlich das bei *d* eingeschobene Ventil geöffnet. Die früher weitläufig geschilderten Operationen, um die Luft des Wassers zu gewinnen, bleiben bei dieser zweiten Methode dieselben, mit dem Unterschied, dafs der luftleer gemachte Apparat mit der kleinen Metallzwinge verschlossen und die Röhre bei *d* nach vollendeter Auskochung wiederum nicht abgeschmolzen, sondern durch eine feste, um das Glasventil gelegte Ligatur vor dem Zutritt der Luft bewahrt wird. Von noch gröfserer Wichtigkeit ist es dagegen, die Gröfsenverhältnisse der einzelnen den Apparat bildenden Theile zweckentsprechend aus-

zuwählen, denn es hängt die Genauigkeit der Methode aufser von den früher erörterten Bedingungen in diesem Falle auch noch davon ab, dafs in demselben Augenblicke, in welchem die Kugelröhre *g c d* von dem Wasser vollkommen ausgefüllt ist und eben die Grenze des Ventils überschreiten will, dafs dann auch wirklich alle im Wasser des Ballons befindliche Luft durch Kochen in die Röhre *a* hinaufgetrieben worden ist. Einige vorläufige Versuche sind am sichersten im Stande, die einzelnen Theile des Apparats auf die zweckentsprechende Gröfse zurückzuführen. Daher ist es gut, sich bei allen Experimenten desselben oder möglichst gleicher Ballons zu bedienen. Nach vollendeter Auskochung wird die um das Ventil gelegte Ligatur unter Quecksilber gelöst, das Gasvolum nach Verlauf von einigen Stunden gemessen und nach Ueberfüllung in das kleine Eudiometer seine nähere Zusammensetzung ermittelt.

Nach diesem Verfahren läfst sich aus einer und derselben Quantität Wasser sowohl das absolute Volumen der Luft als das relative ihrer Bestandtheile bestimmen, ohne dafs das ausgekochte Wasser durch Absorption das Resultat zu stören vermag. Die Methode ist in der practischen Ausführung bei einiger Uebung eben so leicht als präcis; bei einem Ballon von 1 bis 2 Litres Inhalt dauert der Versuch kaum drei Stunden.

Um die vom Wasser aufgenommene Luft zu untersuchen, habe ich die von Bunsen eingeführten, jetzt allgemein bekannten Methoden benutzt.

Ehe ich mich indessen zu den Untersuchungen der Respirationsproducte selbst wende, wird es nöthig seyn, noch einige, die im Wasser enthaltene Luft im allgemeinen betreffende Fragen mit kurzen Worten zu berühren.

Bekanntlich hängt, wenn Wasser mit Gasen in Berührung tritt, zu welchen es keine chemische Verwandtschaft besitzt, das relative Verhältnifs, in welchem die Gase vom Wasser aufgenommen werden, von folgenden Bedingungen ab :

1. von der Beschaffenheit des Wassers, insofern dieses chemisch rein ist oder nicht;

2. von der Löslichkeit der einzelnen Gase im Wasser;

3. von dem Verhältnifs, in welchem die dem Wasser dargebotenen Gase gemengt sind, und

4. von der Temperatur.

Da nun einzelne dieser Bedingungen in hohem Grade variabel sind, so folgt schon a priori, dafs die relativen Volume der einzelnen Gase, welche in dem auf der Erde verbreiteten Wasser enthalten sind, unmöglich immer und überall gleich seyn können. Denn selbst wenn das Wasser überall in unausgesetzter Berührung mit der constant zusammengesetzten Atmosphäre stände und daher eine der Temperatur entsprechende Sättigung des Wassers mit den Bestandtheilen der Luft erwartet werden müfste, würden doch die relativen Gasvolume der absorbirten Luft sich ändern, sobald eine Aenderung der chemischen Beschaffenheit des Wassers eintritt. Bekanntlich ist aber das Wasser unseres Erdballs in Bezug auf die in ihm enthaltenen Substanzen von sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung. Diese letztere bedingt auch in der That die vorzüglichsten Schwankungen, welche die relativen Volume des vom Wasser absorbirten Sauerstoffs, des Stickstoffs und der Kohlensäure darbieten. Handelt es sich um genaue Resultate, so müssen diese, obwohl unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht bedeutenden, Schwankungen dennoch berücksichtigt werden, zumal wenn kleinere Mengen Wassers für sich gewissen verändernden Einflüssen unterliegen, wie diefs bei den nachfolgenden Untersuchungen der Fall gewesen ist. Alsdann werden solche im

Grofsen geringfügige Einflüsse eine relativ bedeutende Veränderung der aufgenommenen Luft hervorbringen. Es dürfte daher hier der Ort seyn, einige der verschiedenen Bedingungen näher zu besprechen, die im Laufe meiner Versuche durch ihren wesentlichen Einflufs auf die Luftbeschaffenheit des Wassers besonders hervorgetreten sind *).

Zunächst hat sich ergeben, dafs das aus der Oder geschöpfte Wasser in Folge der reichlich darin enthaltenen Extractivstoffe eine Veränderung der relativen Volume des Sauerstoffs und der Kohlensäure erleidet, so zwar, dafs bei längerem Stehen der Kohlensäuregehalt der im Wasser enthaltenen Luft auf Kosten des Sauerstoffs zunimmt. Es hat sich ferner ergeben, dafs die im Wasser enthaltene Luft durch Berührung mit Holz, wie diefs z. B. bei dem Transport des Wassers in hölzernen Gefäfsen der Fall ist, neben der Zunahme des Kohlensäuregehalts eine weitere Abnahme ihres Sauerstoffs erleidet, bedingt durch die Absorption des Sauerstoffs durch das Holz selbst. Aufser diesen Ursachen giebt es noch mannichfache andere, die auf die Zusammensetzung der im Wasser enthaltenen Luft von merklichem Einflusse sind. Leider sind diese nicht immer einer genauen Ermittelung zugänglich. So bewirkt der Wechsel der Temperatur, die Berührung des Wassers mit einer an Kohlensäure beladenen Atmosphäre, wie letztere in bewohnten Räumen sich bildet u. s. w., eine Summe von Störungen in der ursprünglichen Luftbeschaffenheit des Wassers, ohne dafs man immer im Stande ist, diese nachtheiligen Wirkungen auszuschliefsen, oder dieselben im Wege der Rechnung zu eliminiren.

---

*) Ich mufs auf die ausführlicheren analytischen Belege in diesen Mittheilungen verzichten und in dieser Beziehung auf die Dissertationsschrift selbst verweisen.

Es mufste mir defshalb für die nachfolgenden Experimente, die wegen ihrer Mannichfaltigkeit grofse Quantitäten Wassers erforderten, von Werth seyn, ein Verfahren aufzufinden, welches jeder irgend merkbaren Veränderung der absorbirten Luft vorbeugt und daher gröfsere Wassermengen vorräthig zu halten gestattet. Nebenbei konnten die Untersuchungen nur an Einfachheit und Präcision gewinnen, wenn nicht jedem einzelnen Experimente eine wiederholte Untersuchung der ursprünglichen, im Wasser enthaltenen Luft vorausgehen durfte. Ein Verfahren, welches den obigen Anforderungen entspricht, kann der Theorie nach nur darin bestehen, chemisch reines Wasser mit Luft vollständig zu sättigen und es sodann in einem Raume von gleichbleibender Temperatur, dessen Luft die normale Zusammensetzung unverändert beibehält, aufzubewahren. Ich werde bald Gelegenheit haben, auf dieses Verfahren ausführlicher zurückzukommen. Für meine Zwecke mufste ich aus mehreren Gründen von dem Gebrauche dieser Methode abstehen. Einmal stand mir keine Räumlichkeit zu Gebote, deren Temperatur und Atmosphäre constant blieben; ferner überzeugte ich mich bald, welche beträchtliche Zeit erforderlich ist, um eine nur einigermafsen bedeutende Menge Wassers mit Luft zu sättigen; und endlich erfordert die grofse Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser gewisse Vorsichtsmafsregeln, die bei gröfseren Quantitäten Wassers viele Unbequemlichkeiten verursachen.

Ich habe daher dieses Verfahren in der Weise modificirt, dafs ich ungefähr 50 Quart frisch destillirten Wassers in einem unbewohnten und der freien Luft zugänglichen Raume in kleineren Portionen mit Luft schüttelte, ohne übrigens die vollständige Sättigung des Wassers abzuwarten. Nachdem ich die wiedervereinigten Portionen mehrere Stunden stehen gelassen hatte, füllte ich das Wasser in gläserne, mit sehr sorgfältig eingeriebenen Glasstöpseln versehene Flaschen und

bewahrte diese wohl verschlossen über kleinen, mit dem nämlichen Wasser gefüllten Glascylindern umgestürzt auf. Die Temperatur des Locals suchte ich möglichst constant zu erhalten. Ich will zunächst zur Beurtheilung dieser Methode, deren ich mich fast ausschliefslich bei den spätern Versuchen bedient habe, einige analytische Belege geben.

Der Inhalt der ersten Flasche wurde unmittelbar nach vollendeter Füllung sämmtlicher Flaschen in den zum Auskochen bestimmten Ballon entleert und die absolute Menge der in diesem Wasser befindlichen Luft, so wie deren relative Zusammensetzung ermittelt. Der Inhalt der zweiten Flasche ist am dritten Tage, der dritten am neunten Tage und der vierten am 22. Tage nach der Füllung der Flaschen ausgekocht und untersucht worden.

Es folgt hier die Zusammenstellung der durch die vier Analysen gewonnenen Resultate :

1. *relative Volume* :

	I.	II.	III.	IV.
Stickstoffgas	61,60	61,50	61,10	60,88
Sauerstoffgas	29,21	29,45	29,32	29,64
Kohlensäuregas	9,19	9,05	9,58	9,48
	100,00	100,00	100,00	100,00.

2. *absolute Volume* in 100 Theilen Wasser bei 0° C. und 1 M. Druck in CC. :

	I.	II.	III.	IV.
Stickstoffgas	1,1507	1,1711	1,1247	1,1613
Sauerstoffgas	0,5457	0,5608	0,5397	0,5654
Kohlensäuregas	0,1717	0,1723	0,1763	0,1808
	1,8681	1,9042	1,8407	1,9075.

Man wird die Uebereinstimmung dieser vier Analysen genügend finden, wenn man die mannichfachen Fehlerquellen, die bei der Gewinnung der Luft aus dem Wasser unvermeidlich sind, berücksichtigt. Jedenfalls sind die gefundenen

Zahlen nicht abweichender unter sich, als die Differenzen, welche verschiedene Untersuchungen desselben Wassers in Bezug auf seinen Luftgehalt darzubieten pflegen. Dieser Grund schien mir entscheidend für die Tauglichkeit der Methode. Ich habe daher die nachfolgenden Experimente, so weit sie die Respiration der Fische betreffen, gröfstentheils in der Weise ausgeführt, dafs ich einen grofsen Glasballon mit frisch destillirtem Wasser füllte, dieses längere Zeit mit Luft schüttelte, es sodann in kleinere Flaschen vertheilte, und, wie oben angegeben, aufbewahrte. Sobald die analytischen Resultate mehrerer Versuche übereinstimmten, begann ich die Respirationsexperimente. Während der Versuche überzeugte ich mich durch wiederholte Untersuchung von der gleichförmigen Beschaffenheit des Luftgehalts. Immer habe ich, sobald eine Abweichung von den früheren Bestimmungen sich herausstellte, entweder den Grund derselben zu erforschen mich bemüht, oder, wo dieses nicht gelang, und dennoch eine dauernde Veränderung in dem Luftgehalt des Wassers sich ergab, die mit diesem Wasser bereits ausgeführten Experimente theils ganz bei Seite gelegt, theils sie mit einer darauf bezüglichen Bemerkung mitgetheilt. Es sind daher die hier mitgetheilten Analysen fast immer, als die am genauesten übereinstimmenden, aus einer gröfseren Reihe von Versuchen ausgewählt worden.

Ich erwähnte bereits oben eine andere Methode, um eine constante Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft zu erreichen. Obgleich ich mich ihrer aus den dort angegebenen Gründen bei den Respirationsexperimenten selbst enthalten mufste, so ist dieselbe doch von unzweifelhaftem Werthe, wo es sich um gewisse theoretische, die Absorptionsverhältnisse angehende Fragen handelt. Es sey mir daher erlaubt, hier nochmals auf dieses Verfahren zurückzukommen.

Wie bereits erwähnt, läfst sich eine constante Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft dadurch erreichen, dafs man chemisch reines Wasser bis zur Sättigung mit reiner atmosphärischer Luft bei derselben Temperatur schüttelt. Hierbei ist jedoch zweierlei von wesentlicher Bedeutung :

1) Wird, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden, die im Wasser sehr lösliche Kohlensäure bei längerem Schütteln grofser Luftmassen in verhältnifsmäfsig sehr bedeutender Menge auf Kosten des Sauerstoffs und Stickstoffs absorbirt (als Beleg können obige vier Analysen dienen) und

2) zeigt sich bei diesem Verfahren, welches mehrere andere, auf die Absorption der Gase influirende Bedingungen ausschliefst, wie nöthig es ist, den Einflufs, welchen die Temperatur auf das relative Absorptionsverhältnifs der Gase ausübt, zu berücksichtigen. Um der excessiven Aufnahme der Kohlensäure vorzubeugen, habe ich das frisch destillirte Wasser nochmals in einem Kolben mit langem, engem Halse mehrere Stunden gekocht. Damit das ausgekochte Wasser während des Erkaltens nicht von neuem Kohlensäure aufnehmen konnte, wurde der Kolben nach beendeter Auskochung sogleich mit einer langen Röhre, die befeuchtete Aetzkalistücke enthielt, in Verbindung gebracht. Zur Sättigung dieses Wassers liefs ich einen von Kohlensäure möglichst befreiten Luftstrom längere Zeit durch dasselbe streichen. Zur Entfernung der Kohlensäure ist die atmosphärische Luft durch mehrere mit befeuchteten Aetzkalistücken angefüllte Röhren hindurchgeleitet worden. Die Absorption der Luft suchte ich durch wiederholtes Schütteln des die Flasche zur Hälfte füllenden Wassers zu befördern. Die Temperatur schwankte in den letzten zwei Stunden vor der Beendigung des Experiments zwischen 10°,0 bis 10°,4 C. Die mittlere Temperatur war daher 10°,2 C. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft :

Stickstoffgas	66,22
Sauerstoffgas	33,76
Kohlensäuregas	0,02
	100,00.

Ein zweiter Versuch, der in derselben Weise wiederholt wurde, nur dafs das frisch destillirte Wasser, bevor es mit kohlensäurefreier Luft gesättigt wurde, nicht von neuem ausgekocht war, ergab bei einer Temperatur des Wassers von 9°,7 C. :

Stickstoffgas	64,85
Sauerstoffgas	33,45
Kohlensäuregas	1,70
	100,00.

Mit Hilfe der Absorptionscoëfficienten dieser drei Gase läfst sich leicht prüfen, ob das Wasser in diesen beiden vorliegenden Fällen die der angegebenen Temperatur gröfstmöglichste Luftmenge aufgenommen hatte. In diesem Falle wird das relative Verhältnifs, welches zwischen den drei Gasen stattfindet, oder, da wir von dem Volum der Kohlensäure ganz absehen können, das Verhältnifs zwischen dem Volum des Stickstoffs und des Sauerstoffs in einer bestimmten, durch die Absorptionscoëfficienten dieser Gase gegebenen Relation bestehen müssen. Nach den genauesten Bestimmungen ergiebt sich aus den zahlreichen Versuchen Bunsen's, dafs 1 Volum Wasser bei 3°,2 C. und 760 Mm. Druck aufnimmt *) :

von Stickstoffgas	0,02189
von Sauerstoffgas	0,045526
von Kohlensäuregas	1,5184,

*) Die in der neuesten Auflage von Pouillet-Müller's Physik angegebenen Absorptionscoëfficienten stimmen mit diesen nicht vollkommen überein, weil sie aus einer geringeren Anzahl von Versuchen abgeleitet worden sind.

dafs 1 Volum Wasser von 19°,6 C. und 760 Mm. Druck aufnimmt :

von Stickstoffgas 0,01515
von Sauerstoffgas 0,03253
von Kohlensäuregas 0,8545.

Unter der durch theoretische Gründe und durch Untersuchungen des Regenwassers vielfach gestützten Voraussetzung, dafs die Absorptionscoëfficienten dieser drei Gase in umgekehrt proportionalem Verhältnisse mit der Temperatur abnehmen, läfst sich für jeden zwischen diesen Temperaturen liegenden Wärmegrad der Absorptionscoëfficient durch Interpolation leicht ermitteln.

Die nachfolgenden Coëfficienten sind daher durch Interpolation bestimmt :

1 Volum Wasser von 10°,2 C. und 760 Mm. Druck nimmt auf :

an Stickstoffgas 0,019023
an Sauerstoffgas 0,039982
an Kohlensäuregas 1,2356.

1 Volum Wasser von 9°,7 C. und 760 Mm. Druck nimmt auf :

an Stickstoffgas 0,019229
an Sauerstoffgas 0,040378
an Kohlensäuregas 1,2558.

Wenn nun in den vorliegenden zwei Analysen das Wasser vollständig mit Luft gesättigt gewesen ist, so müssen die den Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlensäure-Gehalt in Volumprocenten ausdrückenden Zahlen, durch ihre der Temperatur entsprechenden Absorptionscoëfficienten dividirt, Quotienten ergeben, deren Summe zu den einzelnen Quotienten in demselben Verhältnifs steht, wie ein bestimmtes Luftvolum zu dem Volum seiner einzelnen Bestandtheile. Bezeichnet man z. B. den Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs mit A, den

des Sauerstoffs mit B und den der Kohlensäure mit C, und drückt man die entsprechenden Quotienten durch die Buchstaben α, β, γ aus, so erhält man in der ersten der beiden Analysen :

$$\frac{66,22}{A} = \alpha \qquad \frac{33,76}{B} = \beta \qquad \frac{0,02}{C} = \gamma.$$

Es verhält sich nun $(\alpha+\beta+\gamma) : \alpha = 100 : x$ (Stickstoff)

$(\alpha+\beta+\gamma) : \beta = 100 : x_1$ (Sauerstoff)

$(\alpha+\beta+\gamma) : \gamma = 100 : x_2$ (Kohlensäure).

Die Zusammensetzung der Luft, welche das Wasser im ersten Falle absorbirt enthielt, berechnet sich hiernach :

Berechnete Zusammensetzung der im Wasser enthalt. Luft		Mittlere Zusammensetzung der atmosphärischen Luft	
Stickstoffgas	80,48	Stickstoffgas	79,04
Sauerstoffgas	19,52	Sauerstoffgas	20,96
	100,00		100,00.

Für den zweiten Fall berechnet sich die Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft zu :

Berechnet		Mittlere Zusammensetzung der atmosphärischen Luft	
Stickstoffgas	80,03	Stickstoffgas	79,0396
Sauerstoffgas	19,66	Sauerstoffgas	20,9600
Kohlensäuregas	0,31	Kohlensäuregas	0,0004
	100,00		100,0000.

Die Abweichungen zwischen der berechneten und der wirklichen Zusammensetzung der atmosphärischen Luft müssen äufserst gering erscheinen, wenn man bedenkt, dafs eine sehr kleine Differenz, z. B. von 0,001, in dem Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs eine Schwankung von beinahe einem halben Procent in dem berechneten Sauerstoffvolum hervorruft. In der That existirt eine, diese Sicherheit verbürgende Bestimmungsmethode, wenigstens was den Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs betrifft, bis heute noch nicht. Professor Bunsen, dessen Methode die seiner Vorgänger

an Genauigkeit und Sicherheit übertrifft, hat stets eine Einwirkung des Sauerstoffs auf das zum Experiment nöthige Quecksilber wahrgenommen, die sich durch Ausscheiden einer schwarzen, flockigen Masse zu erkennen gab. Dabei war das Quecksilber vor dem Versuche auf das Sorgfältigste gereinigt worden. Ich glaube daher, dafs die obigen Zahlen der wirklichen Sättigung des Wassers mit Luft bei den angegebenen Temperaturen als sehr nahe kommend betrachtet werden dürfen.

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt man, wenn reines Regenwasser, dessen Temperatur ermittelt ist, auf seinen Luftgehalt untersucht wird. Es ist hierbei durchaus erforderlich, dafs das Wasser weder durch Staub, noch auf andere Weise verunreinigt ist, und bis zur Zeit des Auskochens in ununterbrochener Berührung mit der Atmosphäre gestanden hat.

Das Regenwasser, dessen Luftgehalt ermittelt wurde, war in Schalen von Porcellan aufgefangen, und zwar früh zwischen 5 und 6 Uhr, nachdem es die ganze Nacht mit wenigen Unterbrechungen geregnet hatte. Die Temperatur des Wassers war 11°,4 C.

Stickstoffgas	64,47
Sauerstoffgas	33,76
Kohlensäuregas	1,77
	100,00.

Legen wir wieder die der Temperatur 11°,4 C. entsprechenden Absorptionscoëfficienten zu Grunde, so berechnet sich die Zusammensetzung dieser Luft im Verhältnifs zur atmosphärischen zu :

Stickstoffgas	79,80
Sauerstoffgas	19,86
Kohlensäuregas	0,34
	100,00.

Im Allgemeinen geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Temperatur auf die relative Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft den allerentschiedensten Einflufs hat, ein Einflufs, der bisher gewifs zu wenig beachtet worden ist und der in der Verbindung mit den übrigen früher angegebenen Ursachen es kaum zweifelhaft läfst, dafs die im Wasser enthaltene Luft unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht so unbedeutenden Schwankungen in Betreff ihrer Zusammensetzung ausgesetzt ist.

Ueber die Haut- und Kiemenrespiration des Schlammpeizgers und anderer Fische.

Im Folgenden habe ich die gasförmigen Producte der Haut- und Kiemenrespiration gemeinschaftlich untersucht, da ich kein Mittel fand, beide Processe zu isoliren, ohne gleichzeitig die Fische in widernatürliche Verhältnisse zu versetzen. Die Experimente selbst sind unter zwei, für die Fische wesentlich verschiedenen Bedingungen angestellt :

1. in Gefäfsen, deren Wasser während der Versuchsdauer durch hermetischen Verschlufs vor dem Zutritt der Atmosphäre bewahrt wurde, und

2. in einem Apparate, welcher dem Fisch in jedem Zeittheil eine bestimmte Quantität frischen Wassers lieferte, ohne dafs Letzteres in directer Communication mit der Atmosphäre sich befand. In beiden Fällen war es unerläfsliche Bedingung, die Darmrespiration während der Dauer des Experiments auszuschliefsen. Dafür sorgt indessen der Schlammpeizger selbst und ohne alles Zuthun, indem er nur dann durch den Darm Gase entweichen läfst, wenn er atmosphärische Luft direct durch den Mund eingezogen hat. Defshalb findet man selbst nach 24stündiger Isolirung des Thiers in vollkommen mit

Wasser angefüllten und hermetisch verschlossenen Flaschen kaum eine Spur von Gasblasen in der Nähe des Glaspfropfens. Dafs in solchen Fällen keine Absorption des entwichenen Gases durch das Wasser stattgefunden hat, kann erst später, wenn von der Natur der Darmgase die Rede seyn wird, näher nachgewiesen werden.

A. *Versuche in luftdicht verschlossenen Gefäfsen.*

Zu diesen wurden Flaschen von 3 bis 7 Liter Inhalt gewählt, deren Oeffnung durch einen sehr sorgfältig eingeschliffenen, gut schliefsenden Glaspfropfen verschlossen werden konnte. Die Flasche wurde mit Wasser vollkommen angefüllt, der Fisch hineingebracht, der Glaspfropfen sogleich eingesetzt, und, nachdem man sich von der Abwesenheit jeder Luftblase überzeugt hatte, von Aufsen mit einem luftdicht schliefsenden Kitt umgeben. Es wurde Sorge getragen, die Temperatur während der Versuchsdauer möglichst constant zu erhalten. Nach beendetem Versuch wurde das Wasser mittelst eines Hebers in den zum Auskochen dienenden Ballon gefüllt, wobei der längere Heberarm bis auf den Boden des Ballons herabgesenkt wurde, um den Contact der Luft möglichst zu vermindern. Das Auskochen wurde dann sogleich vorgenommen.

Bevor ich mich zu den hierher gehörenden Versuchen wende, deren Gegenstand die Schlammpeizger waren, scheint es mir zweckmäfsig, einige Respirationsbeobachtungen, die auf demselben Wege an Schleien (Tinca chrysitis) und Goldfischen (Cyprinus auratus) gesammelt wurden, vorauszuschicken. Jedenfalls ist bei diesen beiden Fischarten der Respirationsvorgang weit einfacher, als bei der Gattung Cobitis, die eben noch eine supplementäre Darmrespiration besitzt. Die Schleie, so wie der Goldfisch, gehören aufserdem derselben Familie

an und Beide besitzen eine für solche Versuche hinreichende Lebenszähigkeit.

a. *Untersuchungen über die Respiration der Schleien.*

Ich habe mich zu diesen Experimenten wieder des destillirten und mit Luft geschüttelten Wassers bedient. Auch war das Wasser wie früher beschrieben aufbewahrt und zu drei verschiedenen Zeiten, beim Beginn, in der Mitte und am Ende dieser Versuchsreihe genau untersucht worden. Folgendes ist die absolute und relative Zusammensetzung der in dem benutzten Wasser enthaltenen Luft :

100 Volume Luft bei 0° und 1 M. Druck enthalten :

	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Mittel
Stickstoffgas	65,00	64,73	64,92	64,88
Sauerstoffgas	30,96	31,23	31,05	31,08
Kohlensäuregas	4,04	4,04	4,03	4,04
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Volum der in 100 Volumtheilen Wasser enthaltenen Luft bei 0° C. und 1 M. Druck beträgt in CC. :

	I.	II.	III.	Mittel
Stickstoffgas	1,078	1,154	1,227	1,153
Sauerstoffgas	0,514	0,557	0,587	0,553
Kohlensäuregas	0,067	0,072	0,076	0,072
	1,659	1,783	1,890	1,778.

Ich lasse nun die Versuche folgen, welche mit Schleien in der oben beschriebenen Weise angestellt wurden :

Schleie Nr. I athmete 6 Stunden in 6290 CC. Wasser von + 8° C. Die Schleie wog 222,8 Gramm.

Schleie Nr. II athmete 11 Stunden in 6290 CC. Wasser von + 5° C. Die Schleie wog 192,5 Gramm.

Schleie Nr. III athmete 12 Stunden in 6290 CC. Wasser von + 10° C. Die Schleie wog 192,5 Gramm.

Schleie Nr. IV athmete 13 Stunden in 6290 CC. Wasser von + 5° C. Die Schleie wog 192,5 Gramm.

Schleie Nr. V athmete 14 Stunden in 6290 CC. Wasser von + 11° C. Die Schleie wog 190,0 Gramm.

Die folgenden Zahlen geben die absolute Luftmenge und deren relative Zusammensetzung an :

100 Volume Luft bei 0° C. und 1 M. Druck enthalten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Stickstoffgas	66,75	68,32	68,23	65,03	62,89
Sauerstoffgas	20,20	15,21	11,02	6,37	6,24
Kohlensäuregas	13,05	16,47	20,75	28,60	30,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

100 Volumtheile Wasser enthalten bei 0° C. und 1 M. Druck in CC. ein Luftvolum von :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Stickstoffgas	1,147	1,156	1,133	1,141	1,175
Sauerstoffgas	0,347	0,257	0,183	0,112	0,116
Kohlensäuregas	0,224	0,279	0,345	0,502	0,577
	1,718	1,692	1,661	1,755	1,868.

Wenn wir die durch die Analysen gefundenen Zahlen statt auf 100 CC. auf das gegebene Volum des Ballons beziehen, in welchem die Fische geathmet hatten, nämlich auf 6290 CC., so läfst sich der ganze Respirationsvorgang der Schleien in prägnanter Weise veranschaulichen. Der Uebersichtlichkeit wegen geschieht diefs am besten in der Form nachstehender Tabelle :

Natur der Gase	Luft vor dem Versuch	Luft nach dem Versuch	Differenz	Die Schleien haben absorbirt	Die Schleien haben producirt	Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zum absorbirten Stickstoff O = 100	Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zum producirten Stickstoff O = 100
Ganzes	111,79	108,04	3,75				
Stickstoffgas	72,53	72,11		0,42		100 : 3,25	
Sauerstoffgas	34,75	21,83		12,92			
Kohlensäuregas	4,51	14,10			9,59		
Ganzes	111,79	106,44	5,35				
Stickstoffgas	72,53	72,72			0,19		100 : 1,02
Sauerstoffgas	34,75	16,18		18,57			
Kohlensäuregas	4,51	17,54			13,03		
Ganzes	111,79	104,50	7,29				
Stickstoffgas	72,53	71,30		1,23		100 : 5,29	
Sauerstoffgas	34,75	11,52		23,23			
Kohlensäuregas	4,51	21,68			17,17		
Ganzes	111,79	110,34	1,45				
Stickstoffgas	72,53	71,76		0,77		100 : 2,77	
Sauerstoffgas	34,75	7,03		27,72			
Kohlensäuregas	4,51	31,55			27,04		
Ganzes	111,79	117,48	5,69				
Stickstoffgas	72,53	73,90			1,37		100 : 4,99
Sauerstoffgas	34,75	7,29		27,46			
Kohlensäuregas	4,51	36,29			31,78		

Die Resultate, welche sich aus dieser Zusammenstellung hinsichtlich der Respiration der Schleien ableiten lassen, sind folgende :

1) das Volum der producirten Kohlensäure beträgt bei normaler Respiration etwa $\frac{7}{10}$ vom Volum des absorbirten Sauerstoffs. (Wenn in den letzten zwei Versuchen das Volum der erzeugten Kohlensäure dasjenige des absorbirten Sauerstoffs nicht nur erreicht, sondern selbst überschreitet, so mufs diefs, wie auch der Erfolg zeigt, einem, durch die ungünstigen Verhältnisse bedingten, abnormen Respirationsgange zugeschrieben werden.)

Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zur producirten Kohlensäure O = 100	Temperatur des Wassers	Gewicht der Schleien in Grm.	Zeit der Respiration in Stunden	1 Grm. Schleie hat in einer Stunde absorbirt	1 Grm. Schleie hat in einer Stunde producirt	Bemerkungen
100 : 74,22	8° C.	222,8	6	0,000314 0,00966	0,00717	
100 : 70,16	5° C.	192,5	11	0,00876	0,000089 0,00615	
100 : 73,91	10° C.	192,5	12	0,000532 0,01005	0,00743	
100 : 97,55	5° C.	192,5	13	0,000307 0,01107	0,01080	Die Schleie befand sich leidend, erholte sich später wieder.
100 : 115,73	10½° C.	190,0	14	0,01032	0,000515 0,01194	Die Schleie starb am folgenden Tage.

2) Das Volum Sauerstoff, welches 1 Gramm Schleie in einer Stunde absorbirt, beträgt durchschnittlich 0,01 CC.

3) Ob die Schleien bei der Respiration eine gewisse Menge Stickstoff absorbiren oder entwickeln, scheint nach dieser Tabelle nicht mit Gewifsheit hervorzugehen. Wir können jedoch die Differenzen, welche die Versuche hinsichtlich des Stickstoffs nachweisen, füglich auf Rechnung der dem angewandten Verfahren unvermeidlich anhängenden Fehler setzen, um so mehr, als die Bestimmung des Stickstoffs von der Summe der begangenen Fehler afficirt wird. Jedenfalls sind die quantitativen Veränderungen, welche das Volum des Stickstoffs erleidet, nur sehr unbedeutend.

b. *Untersuchungen über die Respiration der Goldfische.*

Die Untersuchungen der Luft, welche das Wasser enthielt, bevor es zum Experimente diente, ergaben das nachfolgende Resultat:

Es sind in 100 Volumen enthalten bei 0° C. und 1 M. Druck:

	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Mittel
Stickstoffgas	64,59	64,50	64,13	64,41
Sauerstoffgas	32,56	32,43	32,86	32,61
Kohlensäuregas	2,85	3,07	3,01	2,98
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Volum der in 100 Volumtheilen Wasser enthaltenen Luft beträgt bei 0° C. und 1 M. Druck in CC.

	Nr. I.	Nr. II	Nr. III	Mittel
Stickstoffgas	1,175	1,167	1,152	1,165
Sauerstoffgas	0,592	0,587	0,590	0,590
Kohlensäuregas	0,052	0,056	0,054	0,054
	1,819	1,810	1,796	1,809.

Die Versuche, welche mit den Goldfischen in der angegebenen Weise angestellt wurden, sind die folgenden:

Nr. 1 athmeten 3 Goldfische von 42 Grammes Gewicht 5 Stunden lang in 3720 CC. Wasser von + 8° C.

Nr. 2 athmeten 3 Goldfische von 35 Grammes Gewicht 8 Stunden lang in 3720 CC. Wasser von + 11° C.

Nr. 3 athmeten 3 Goldfische von 42 Grammes Gewicht 10 Stunden lang in 3720 CC. Wasser von + 11½° C.

Nr. 4 athmeten 3 Goldfische von 35 Grammes Gewicht 11½ Stunden lang in 3720 CC. Wasser von + 12° C.

Nr. 5 athmeten 3 Goldfische von 42 Grammes Gewicht 14 Stunden lang in 3720 CC. Wasser von + 13° C.

Es sind in 100 Volumen Luft enthalten :

	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV	Nr. V
Stickstoffgas	65,00	65,82	68,22	68,30	62,73
Sauerstoffgas	26,89	22,30	12,52	12,54	4,02
Kohlensäuregas	8,11	11,88	19,26	19,16	33,25
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Volum der in 100 Volumtheilen Wasser enthaltenen Luft beträgt bei 0° C. und 1 M. Druck in CC.

	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV	Nr. V
Stickstoffgas	1,153	1,166	1,162	1,141	1,110
Sauerstoffgas	0,477	0,395	0,214	0,209	0,071
Kohlensäuregas	0,144	0,210	0,328	0,320	0,588
	1,774	1,771	1,704	1,670	1,769.

Wenn wir wieder die durch die Analyse gefundenen Zahlen statt auf 100 CC. auf das gegebene Volum des Ballons beziehen, in welchem die Goldfische geathmet hatten, nämlich auf 3720 CC., so ergeben sich folgende in derselben Tabellenform zusammengestellte Resultate :

Natur der Gase	Luft vor dem Versuche	Luft nach dem Versuche	Differenz	Die Goldfische haben		Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zum absorbirten Stickstoff O = 100	Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zum producirten Stickstoff O = 100
				absorbirt	producirt		
Ganzes	67,28	65,99	1,29				
Stickstoffgas	43,33	42,89		0,44		100 : 10,50	
Sauerstoffgas	21,94	17,75		4,19			
Kohlensäuregas	2,01	5,35			3,34		
Ganzes	67,28	65,88	1,40				
Stickstoffgas	43,33	43,36			0,03		100 : 0,41
Sauerstoffgas	21,94	14,69		7,25			
Kohlensäuregas	2,01	7,83			5,82		
Ganzes	67,28	63,38	3,90				
Stickstoffgas	43,33	43,23		0,10		100 : 0,71	
Sauerstoffgas	21,94	7,95		13,99			
Kohlensäuregas	2,01	12,20			10,19		
Ganzes	67,28	62,12	5,16				
Stickstoffgas	43,33	42,45		0,88		100 : 6,21	
Sauerstoffgas	21,94	7,77		14,17			
Kohlensäuregas	2,01	11,90			9,89		
Ganzes	67,28	65,81	1,47				
Stickstoffgas	43,33	41,29		2,04		100 ; 10,57	
Sauerstoffgas	21,94	2,64		19,30			
Kohlensäuregas	2,01	21,88			19,87		

Im Allgemeinen ergeben sich aus dieser Tabelle in Bezug auf die Respiration der Goldfische dieselben Resultate, welche für die Schleien gewonnen wurden. Das Volum der erzeugten Kohlensäure beträgt bei normaler Respirationsthätigkeit 7 bis 8 Zehntheile vom Volum des absorbirten Sauerstoffs; nur in dem letzten Versuche, nach welchem die Goldfische in Folge der zur normalen Respiration mangelnden Bedingungen zu Grunde gingen, erreicht das Volum der Kohlensäure das des absorbirten Sauerstoffs. Hinsichtlich des Stickstoffvolums gilt das bei den Schleien Erwähnte. Ein wirklicher Unterschied in der Respiration der Schleien und Goldfische scheint nur

Verhältnifs d. absorbirten Sauerstoffs zur producirten Kohlensäure O = 100	Temperatur des Wassers	Gewicht der Goldfische in Grm.	Zeit der Respiration in Stunden	1 Grm. Goldfisch hat in einer Stunde absorbirt	1 Grm. Goldfisch hat in einer Stunde producirt	Bemerkungen
100: 79,71	8° C.	42	5	0,0021 0,0200	0,0159	
100: 80,27	11° C.	35	8	0,0258	0,00010 0,0208	
100: 72,83	11½° C.	42	10	0,00024 0,0333	0,0242	
100: 69,79	12° C.	35	11½	0,00218 0,0352	0,0245	
100: 102,95	13° C.	42	14	0,0034 0,0328	0,0338	Am Ende des Experiments schienen die Fische sehr leidend, zwei von ihnen starben den andern Tag, der dritte Fisch erholte sich wieder.

in Rücksicht auf die Respirationsintensität zu existiren. Während eine Gramme Schleie in einer Stunde durchschnittlich 0,01 CC. Sauerstoff absorbirt, beträgt bei den Goldfischen das absorbirte Volum Sauerstoff 0,02 bis 0,035 CC.

c. *Untersuchungen über die Respiration der Schlammpeizger.*

Zu den ersten vier Versuchen wurde das destillirte Wasser, dessen Luftbeschaffenheit bereits aus den mitgetheilten Analysen bekannt ist, benutzt. Der mittlere Werth der dort angegebenen Zahlen ist als mafsgebend bei der Zusammenstellung der Tabelle zu Grunde gelegt worden. Die Versuche

selbst sind bei den Schlammpeizgern genau in derselben Weise, wie die früheren, angestellt.

Nr. 1. Ein Schlammpeizger von 85 Grammen Gewicht respirirte 2 Stunden lang in 3970 CC. Wasser von + 9° C.

Nr. 2. Derselbe Fisch athmete drei Stunden lang in 3970 CC. Wasser von + 13° C.

Nr. 3. Derselbe Fisch athmete fünf Stunden lang in 3970 CC. Wasser von + 11° C.

Es sind in 100 Volumen Luft enthalten :

	Nr. I	Nr. II	Nr. III
Stickstoffgas	61,74	62,81	62,87
Sauerstoffgas	23,98	21,18	8,86
Kohlensäuregas	14,28	16,01	28,27
	100,00	100,00	100,00.

Das Volum der in 100 Volumtheilen Wasser enthaltenen Luft beträgt bei 0° C. und 1 M. Druck in CC. :

	Nr. I	Nr. II	Nr. III
Stickstoffgas	1,139	1,124	1,159
Sauerstoffgas	0,442	0,379	0,163
Kohlensäuregas	0,264	0,286	0,521
	1,845	1,789	1,843.

Wenn wir wieder die durch die Analysen gefundenen Zahlen statt auf 100 CC. auf das gegebene Volum beziehen, in welchem die Fische geathmet haben, nämlich auf 3970 CC., so erhalten wir folgende in derselben Tabellenform zusammengestellte Resultate :

Natur der Gase	Luft vor dem Versuch	Luft nach dem Versuch	Differenz	Die Schlammpeizger haben absorbirt	Die Schlammpeizger haben producirt	Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zum absorbirten Stickstoff 0 = 100	Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zum producirten Stickstoff 0 = 100	Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zur producirten Kohlensäure 0 = 100	Temperatur des Wassers	Gewicht des Fisches in Grm.	Zeit der Respiration in Stunden	1 Grm. Schlammpeizger hat in 1 Stunde absorbirt	1 Grm. Schlammpeizger hat in 1 Stunde producirt
Ganzes	74,63	73,25	1,38			100:11,64		100:80,13	9° C.	85	2		
Stickstoffgas	45,73	45,22		0,51								0,0030	
Sauerstoffgas	21,95	17,57		4,38								0,0257	
Kohlensäuregas	6,95	10,46			3,51								0,0206
Ganzes	74,63	71,03	3,60			100: 16,06		100:63,96	13° C.	85	3		
Stickstoffgas	45,73	44,62		1,11								0,0043	
Sauerstoffgas	21,95	15,04		6,91								0,0271	
Kohlensäuregas	6,95	11,37			4,42								0,0173
Ganzes	74,63	73,18	1,45				100 : 1,81	100:88,81	11° C.	85	5		
Stickstoffgas	45,73	46,01			0,28								0,00066
Sauerstoffgas	21,95	6,48		15,47								0,0364	
Kohlensäuregas	6,95	20,69			13,74								0,0323

Zu den nachfolgenden fünf Versuchen ist eine neue Quantität Wasser verwendet worden. Die Luft, welche vor den Experimenten aus dem Wasser gewonnen wurde, ist nach den drei Analysen folgenderweise zusammengesetzt :

Es sind in 100 Volumen Luft enthalten :

	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Mittel
Stickstoffgas	64,65	64,42	64,54	64,53
Sauerstoffgas	32,02	32,21	32,30	32,18
Kohlensäuregas	3,33	3,37	3,16	3,29
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Volum der in 100 Volumtheilen Wasser enthaltenen Luft beträgt bei 0° C. und 1 M. Druck in CC. :

	I.	II.	III.	Mittel
Stickstoffgas	1,208	1,220	1,205	1,211
Sauerstoffgas	0,598	0,610	0,603	0,604
Kohlensäuregas	0,062	0,064	0,059	0,062
	1,868	1,894	1,867	1,877.

Die Versuche, welche in derselben Weise, wie früher, angestellt wurden, sind folgende :

Nr. I athmeten zwei Schlammpeizger von 86,4 Grammes Gewicht 3 Stunden lang in 6700 CC. Wasser. Temperatur + 13° C.

Nr. II athmeten zwei Schlammpeizger von 96,8 Grammes Gewicht 4 Stunden lang in 6700 CC. Wasser. Temperatur + 13° C.

Nr. III athmete ein Schlammpeizger von 58,4 Grammes Gewicht 8 Stunden lang in 6700 CC. Wasser. Temperatur + 9° C.

Nr. IV athmete ein Schlammpeizger von 58,4 Grammes Gewicht 11 Stunden lang in 6700 CC. Wasser. Temperatur + 10° C.

Nr. V athmeten zwei Schlammpeizger von 106 Grammes Gewicht 14 Stunden lang in 6700 CC. Wasser. Temperatur + 12° C.

Nachdem das Wasser des Ballons, in welchem die Schlammpeizger geathmet hatten, ausgekocht worden war, wurde die Luft analysirt und folgende Zusammensetzung ermittelt :

Es sind in 100 Volumen Luft enthalten :

	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV	Nr. V
Stickstoffgas	64,52	61,84	63,06	63,58	58,09
Sauerstoffgas	28,87	22,42	21,24	20,82	12,20
Kohlensäuregas	6,61	15,74	15,70	15,60	29,71
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Volumen der in 100 Volumtheilen Wasser enthaltenen Luft beträgt bei 0° C. und 1 M. Druck in CC. zu :

	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV.	Nr. V
Stickstoffgas	1,217	1,170	1,198	1,179	1,132
Sauerstoffgas	0,544	0,424	0,403	0,386	0,238
Kohlensäuregas	0,125	0,298	0,298	0,289	0,579
	1,886	1,892	1,899	1,854	1,949.

Wenn wir wieder die analytischen Belege statt auf 100 CC. Wasser auf das Volum des Ballons beziehen, in welchem die Schlammpeizger geathmet hatten, nämlich auf 6700 CC., so erhalten wir die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen :

Natur der Gase	Luft vor dem Versuch	Luft nach dem Versuch	Differenz	Die Schlammpeizger haben absorbirt	Die Schlammpeizger haben producirt	Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zum absorbirten Stickstoff O = 100
Ganzes	125,76	126,36	0,60			
Stickstoffgas	81,14	81,54			0,40	
Sauerstoffgas	40,47	36,45		4,02		
Kohlensäuregas	4,15	8,37			4,22	
Ganzes	125,76	126,77	1,01			
Stickstoffgas	81,14	78,39		2,75		100 : 22,80
Sauerstoffgas	40,47	28,41		12,06		
Kohlensäuregas	4,15	19,97			15,82	
Ganzes	125,76	127,24	1,48			
Stickstoffgas	81,14	80,27		0,87		100 : 6,45
Sauerstoffgas	40,47	27,00		13,47		
Kohlensäuregas	4,15	19,97			15,82	
Ganzes	125,76	124,21	1,55			
Stickstoffgas	81,14	78,99		2,15		100 : 14,71
Sauerstoffgas	40,47	25,86		14,61		
Kohlensäuregas	4,15	19,36			15,21	
Ganzes	125,76	130,58	4,82			
Stickstoffgas	81,14	75,84		5,30		100 : 21,61
Sauerstoffgas	40,47	15,95		24,52		
Kohlensäuregas	4,15	38,79			34,64	

Aus diesen die Schlammpeizger betreffenden Versuchen ergiebt sich ein erheblicher Unterschied zwischen den Respirationsproducten dieser Fische und denen der Schleien und Goldfische. Zwar werden wir erst im Folgenden eine genauere Vorstellung von dem Gesammtrespirationsprocefs derselben erlangen können, da die obigen Resultate im Zusammenhange mit den Producten der Darmrespiration und bei Berücksichtigung anderer, dem Schlammpeizger eigenthümlichen Respirationserscheinungen sich viel weniger auffallend darstellen. Dasjenige, was indessen aus obigen Versuchen schon hier gefolgert werden kann, ist ungefähr Folgendes :

Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs zum producirten Stickstoff O = 100	Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffs z. producirten Kohlensäure O = 100	Temperatur des Wassers	Gewicht des Fisches in Grm.	Zeit der Respiration in Stunden	1 Grm. Schlammpeizger hat in 1 Stunde absorbirt	1 Grm. Schlammpeizger hat in 1 Stunde producirt
100 : 9,95	100 : 104,97	13° C.	86,4	3	0,0155	0,0015 0,0162
	100 : 131,17	13° C.	96,8	4	0,0071 0,0311	0,0408
	100 : 117,44	9° C.	58,4	8	0,0018 0,0288	0,0338
	100 : 104,10	10° C.	58,4	11	0,0033 0,0227	0,0236
	100 : 141,27	12° C.	10,6	14	0,0035 0,0165	0,0233

1. Das Volumen der producirten Kohlensäure, welches unter normalen Verhältnissen bei Schleien und Goldfischen $\frac{7}{10}$ bis $\frac{8}{10}$ vom Volum des absorbirten Sauerstoffs betrug, übertrifft bei einer verhältnifsmäfsig kurzen Respirationsdauer bereits das Volum des aufgenommenen Sauerstoffs, ohne dafs die Schlammpeizger dabei irgend welche Merkmale des Unbehagens zeigen. Während die Schleien und Goldfische in derartigen Fällen zu Grunde gingen, blieben die Schlammpeizger nach dem Experiment munter. Sobald der Verschlufs des Ballons, in welchem sie geathmet hatten, entfernt worden war, stiegen sie zur Oberfläche des Wassers empor und entliefsen aus der Afteröffnung schnell hinter einander eine

grofse Menge Luftblasen. Auf die Zusammensetzung dieser durch den Darm entleerten Luft werde ich später, wenn von der Darmrespiration die Rede seyn wird, zurückkommen.

2. Das Volum Sauerstoff, welches 1 Gramm Schlammpeizger in einer Stunde absorbirt, schwankt zwischen 0,015 CC. und 0,036 CC. Im Allgemeinen scheint die Respirationsintensität dieselbe, wie diejenige der Goldfische. Die gröfseren Schwankungen derselben erklären sich aus der Unregelmäfsigkeit der Respiration, welche den Schlammpeizgern eigenthümlich ist.

3. Das Volum des ausgeathmeten Stickstoffs ist, die Fälle ausgenommen, welche sich innerhalb der Fehlergrenzen bewegen, vermindert, so dafs es in der That den Anschein hat, als ob die Schlammpeizger eine gewisse Quantität dieses Gases absorbirten. Auch auf diese Frage kann ich erst im späteren Verlauf der Untersuchung näher eingehen, nachdem ein vollständiger Ueberblick über den Respirationsvorgang dieser Fische ermöglicht worden ist.

B. *Versuche in Gefäfsen, durch welche ununterbrochen Wasser circulirte.*

Wenn die Versuche in luftdicht verschlossenen, mit Wasser gefüllten Gefäfsen im Allgemeinen dem normalen Respirationsvorgange der Fische nicht vollkommen Rechnung tragen, indem namentlich bei längerer Dauer des Versuchs und bei kleineren Quantitäten Wassers die Luftbeschaffenheit des letzteren wesentlich alterirt werden mufs, so ist diefs ein Uebelstand, der sich leider leichter wahrnehmen, als beseitigen läfst. Die natürlichen Bedingungen setzen bei der Kiemenrespiration nicht nur den Zutritt der Atmosphäre, sondern deren ununterbrochene Erneuerung auf der Oberfläche des Wassers voraus. Auf diese Weise erfolgt durch Diffu-

sion eine schnelle Ausgleichung der durch die Respiration veränderten Luft.

Diesen Vorgang naturgetreu durch das Experiment wiederzugeben, würde nur dann möglich seyn, wenn eben die Absorptions- und Diffusions-Gesetze, welche hier in Betracht kommen, bis ins Kleinste erkannt wären. Nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft glaubte ich zuverlässigere Resultate zu gewinnen, wenn ich den Zutritt der Atmosphäre vollständig ausschlofs.

Bei diesem Entschlufs leitete mich: 1) die bereits von A. v. Humboldt und Provençal ermittelte Thatsache, dafs die Fische in einem an Sauerstoffgas verhältnifsmäfsig sehr armen Wasser zu leben vermögen; 2) die Wahrscheinlichkeit, dafs bei relativ grofsen Wassermengen und kurzen Respirationszeiträumen ein dem normalen nahekommender Athmungsprocefs auch nach diesem Verfahren erwartet werden dürfte; und 3) die Ueberzeugung, dafs die durch den Zutritt der Atmosphäre zum Wasser bedingten Fehler gröfser seyn würden, als diejenigen, welche aus der benutzten Versuchsmethode entspringen.

Die auffallende Abweichung, welche das Verhältnifs des absorbirten Sauerstoffvolums zum Volum der ausgeschiedenen Kohlensäure in den mit Schlammpeizgern unternommenen Versuchen ergab, bestimmte mich indessen, den Respirationsprocefs dieser Fische unter möglichster Nachahmung der natürlichen Bedingungen weiteren Experimenten zu unterwerfen. Diefs schien mir um so nöthiger, als ich diesen Fischen zugleich mit dem Abschlufs der atmosphärischen Luft den Gebrauch der ihnen eigenthümlichen Darmrespiration entzogen hatte. Ich habe daher noch eine weitere Reihe von Versuchen mit Schlammpeizgern eingeleitet und zwar in einem Aspirationsapparat, durch welchen das zum Athmen

dienende Wasser in beliebiger Menge erneuert werden konnte, ohne dafs der directe Luftzutritt störend auf das Resultat einzuwirken vermochte. Diese Erneuerung des lufthaltigen Wassers mufste auch besonders defshalb wünschenswerth erscheinen, weil gerade der Schlammpeizger in luftdicht verschlossenen, mit Wasser angefüllten Gefäfsen seiner gewöhnlichen Weise zuwider häufig Athem holt. Dem Princip nach ist der Apparat ein gewöhnlicher Aspirator, nur ist er durch zwei eingeschaltete Flaschen für den erwähnten Zweck möglichst brauchbar geworden. Sämmtliche Korke der benutzten Flaschen sind an ihrer untern Seite, mit der sie das Wasser berühren, von dünnen Kautschoukplatten überzogen, um jeden Einflufs des Korks auf die im Wasser befindliche Luft zu verhindern. Ich stelle mit Uebergehung des analytischen Zahlendetails die Resultate dieser Experimente in der nachfolgenden Tabelle zusammen. Der Rauminhalt der Flasche, in welcher die Fische unmittelbar respirirten, ist als Einheit angenommen und demgemäfs die übrigen Zahlen Statt auf 100 CC. auf 6360 CC. bezogen worden. Der Tabelle ist überdiefs noch eine Spalte beigefügt, in welcher die Menge des in einer Stunde durch diese Flasche geflossenen Wassers angegeben ist, so dafs sich hieraus sehr leicht die Gesammtmenge der einzelnen, während der Respiration in Betracht kommenden Gase durch Rechnung feststellen läfst. Das Wasser, welches zu den Versuchen diente, war frisch destillirt und kurz vor dem Experiment mit Luft geschüttelt worden, ohne übrigens die vollkommene Sättigung desselben mit Luft abzuwarten. Nur der erste Versuch ist mit Oderwasser angestellt, welches über Nacht in einem offenen Glasgefäfs gestanden hatte. Jedesmal ist die Untersuchung des Wassers, welches noch nicht zum Athmen gedient hatte, bei der Mittheilung der analytischen Resultate vorangestellt worden.

Natur der Gase	Luft vor dem Versuch	Luft nach dem Versuch	Differenz	Die Schlammpeizger haben absorbirt	Die Schlammpeizger haben producirt	Verhältnifs des absorb. Sauerstoffs z. absorbirten Stickstoff O = 100	Verhältnifs des absorb. Sauerstoffs z. producirten Kohlensäure O = 100	Temperatur des Wassers	Gewicht d. Fisches in Grm.	Zeit der Respiration in Stunden	Menge d. durchgeflossenen Wassers in CC.	1 Gramme Schlammpeizger hat in 1 Stunde absorbirt	1 Gramme Schlammpeizger hat in 1 Stunde producirt
Ganzes	89,88	89,46	0,42					16° C.	54,5	3	3074		
Stickstoffgas	67,07	67,05		0,02		100 : 0,41						0,0001	
Sauerstoffgas	18,56	18,66		4,90			100 : 91,84					0,0299	
Kohlensäuregas	4,25	8,75			4,50								0,0275
Ganzes	97,83	97,46	0,37					$21\frac{1}{2}$° C.	43,5	3	3006		
Stickstoffgas	64,62	64,43		0,19		100 : 3,84						0,0014	
Sauerstoffgas	31,42	26,48		4,94			100 : 96,35					0,0378	
Kohlensäuregas	1,79	6,55			4,76								0,0364
Ganzes	92,18	90,49	1,69					18° C.	61	4	4110		
Stickstoffgas	59,17	57,59		1,58		100 : 29,31						0,0065	
Sauerstoffgas	29,74	24,35		5,39			100 : 97,96					0,0221	
Kohlensäuregas	3,27	8,55			5,28								0,0216
Ganzes	99,18	94,42	4,76					$15\frac{1}{2}$° C.	61	$4\frac{1}{2}$	4526		
Stickstoffgas	64,48	62,16		2,32		100 : 26,27						0,0084	
Sauerstoffgas	32,32	23,49		8,83			100 : 72,34					0,0322	
Kohlensäuregas	2,38	8,77			6,39								0,0233
Ganzes	108,51	107,04	1,47					12° C.	85,5	5	4973		
Stickstoffgas	70,90	69,89		1,01		100 : 23,21						0,0034	
Sauerstoffgas	35,53	31,18		4,35			100 : 89,42					0,0148	
Kohlensäuregas	2,08	5,97			3,89								0,0132
Ganzes	91,68	85,77	5,91					19° C.	61	$5\frac{1}{2}$	5421		
Stickstoffgas	60,34	57,16		3,18		100 : 37,86						0,0095	
Sauerstoffgas	29,66	21,26		8,40			100 : 67,50					0,0250	
Kohlensäuregas	1,68	7,35			5,67								0,0169
Ganzes	105,42	104,57	0,85					13° C.	52	$6\frac{1}{2}$	6558		
Stickstoffgas	67,81	66,96		0,85		100 : 27,60						0,0025	
Sauerstoffgas	34,44	31,36		3,08			100 : 100					0,0091	
Kohlensäuregas	3,17	6,25			3,08								0,0091

Wir gelangen durch diese Zusammenstellung im Allgemeinen zu denselben Schlufsfolgerungen, welche wir oben bei der Respiration der Schlammpeizger angeführt haben. Es kann daher hier um so mehr darauf zurückgewiesen werden, als wir im letzten Theil einen Totalüberblick der Respirationserscheinungen dieser Fische, so weit erstere der Chemie angehören, zu geben versuchen werden.

Ueber die Darmrespiration des Schlammpeizgers.

Bereits im Eingange ist hervorgehoben worden, dafs der Entleerung der im Nahrungscanal enthaltenen Gase die Aufnahme atmosphärischer Luft vorherzugehen pflegt. In der Regel folgen beide respiratorische Acte innerhalb weniger Secunden auf einander, selten tritt einer von ihnen allein auf. Niemals habe ich die Darmexhalation beobachtet, wenn der Fisch in einem Gefäfse lebte, das vollkommen mit Wasser angefüllt und hermetisch verschlossen war. Aus diesen Gründen ist es zur Gewinnung der Darmgase erforderlich, dem Fische den freien Zutritt zur Atmosphäre offen zu erhalten. Man kann diefs, ohne die normale Athmungsweise des Fisches zu stören, sehr leicht auf folgende Weise erreichen.

Ein kleines Glaskölbchen, dessen Hals vor der Glasbläserlampe verengt worden ist, wird mittelst eines Rohres von vulkanisirtem Kautschouk mit dem Halse eines Glastrichters in Verbindung gebracht. Die Basis des Trichters darf den innern Raum des Behälters, in welchem der Fisch athmen soll, nicht vollständig ausfüllen, vielmehr mufs ein angemessener Zwischenraum zwischen dem Trichterrande und der Peripherie des Behälters offen bleiben, durch welchen der Schlammpeizger ungehindert zur Oberfläche des Wassers und damit zur atmosphärischen Luft gelangen kann. Recipient und Trichter werden zuerst mit Wasser gefüllt, über den

Rand des letzteren eine mattgeschliffene Glasplatte geschoben und sodann unter dem Wasser des Behälters umgestürzt. Ist bei dieser Operation keine Luftblase in den Trichter gelangt, so wird der ganze Apparat auf passende Weise festgestellt und dabei der Trichterrand einige Zoll in das Sperrwasser herabgedrückt.

Auf diese Weise gelangen die Gasblasen, welche die Schlammpeizger beim Herabtauchen entweichen lassen, mit geringem Verlust in das Innere des Trichters und sammeln sich allmälig im Recipienten an. Ist letzterer mit Gas gefüllt, so wird er an dem verengten Halstheile mit dem Löthrohr abgeschmolzen. Gewöhnlich geben fünf bis sechs Schlammpeizger mittlerer Gröfse so viel Luft aus, dafs ein Recipient, welcher 3 bis 4 Unzen Wasser fafst, in einer, höchstens zwei Stunden davon erfüllt wird. Auf diese Weise ist die Luft, welche zu den nachfolgenden drei Analysen benutzt wurde, gesammelt worden. Das Gefäfs, in welchem die Schlammpeizger lebten, enthielt nahezu 12 Liter Oderwasser. Die Aufsammlung erfolgte in gleichen Zeitabschnitten, d. h. von je drei zu drei Tagen, während welcher Zeit das Wasser nicht erneuert und die Fische mit Regenwürmern gefüttert worden waren.

Die nachfolgenden drei Analysen zeigen die Zusammensetzung der durch den Darmcanal ausgeschiedenen Luft:

100 Volume derselben enthalten:

	I.	II.	III.
Stickstoffgas	87,77	85,82	87,95
Sauerstoffgas	10,46	13,71	11,92
Kohlensäuregas	1,77	0,47	0,13
	100,00	100,00	100,00.

Um nun den Einflufs zu ermitteln, den das längere Verweilen der Luft im Darmcanale auf deren Zusammensetzung ausübt, brachte ich in demselben Behälter nach abermals drei

Tagen ein Netz von Bindfaden unterhalb des Wasserspiegels an. Sechs Stunden hindurch blieb den Fischen auf diese Weise die directe Communication mit der Atmosphäre abgesperrt; vergeblich versuchten sie, nicht ohne Zeichen von Unruhe, das Netz zu durchbrechen. Nach dessen Entfernung schnappten die Schlammpeizger in kurzen Zwischenräumen wiederholt nach Luft und zugleich war die Gasentleerung so reichlich, dafs zur Füllung eines Recipienten von der oben angegebenen Capacität fast nur halb so viel Zeit erforderlich war, als bei dem früheren Versuch. Die Zusammenstellung dieser jetzt gewonnenen Darmluft war folgende :

Es enthalten 100 Volume dieser Luft :

Stickstoffgas	90,48
Sauerstoffgas	8,12
Kohlensäuregas	1,40
	100,00.

Bei einem zweiten derartigen Versuche, der gleichfalls sechs Stunden dauerte, ergab die analysirte Luft Folgendes :

Stickstoffgas	92,19
Sauerstoffgas	7,76
Kohlensäuregas	0,05
	100,00.

Aehnlich ist die Beschaffenheit der Darmluft, wenn der Schlammpeizger längere Zeit in luftdicht verschlossenen, mit Wasser gefüllten Gefäfsen respirirt hat. Ein solcher Fisch von 58,4 Grammes Gewicht athmete 8 Stunden lang in 6700 CC. Wasser von + 10° C. Vor dem Versuche bestand die Luft des Wassers aus :

Stickstoffgas	64,53
Sauerstoffgas	32,18
Kohlensäuregas	3,29
	100,00.

Nach dem Versuche aus	Stickstoffgas	63,06
„ „ „ „	Sauerstoffgas	21,24
„ „ „ „	Kohlensäuregas	15,70
		100,00.

Nach 8 Stunden wurde der Schlammpeizger sogleich in den zum Auffangen des Gases vorgerichteten Behälter gebracht. In der ersten halben Stunde hatte der Fisch nicht weniger, als sieben Mal, durch den Mund atmosphärische Luft eingenommen. Nach kaum $\frac{3}{4}$ Stunden war der Recipient von der Darmluft angefüllt. Die Zusammenstellung dieser Luft war in diesem Falle folgende :

In 100 Volumen dieser Luft :

Stickstoffgas	91,07
Sauerstoffgas	6,29
Kohlensäuregas	2,64
	100,00.

Ehe aus den vorhergehenden analytischen Resultaten ein sicherer Schlufs auf die Beschaffenheit der gasförmigen Producte der Darmrespiration gezogen werden kann, mufs vor Allem der Einflufs, den das Sperrwasser, so wie die in ihm enthaltene Luft auf die Zusammensetzung der betreffenden Darmgase ausübt, näher ermittelt werden. Die Veränderungen, welche die Darmgase unter den beim Auffangen gegebenen Bedingungen erfahren haben konnten, hängen ab : 1) von der Temperatur des Wassers; 2) von dem relativen Volumverhältnifs des im Wasser aufsteigenden Gases zum Absorptionsmittel (dem Wasser); 3) von der Zusammensetzung des im absorbirenden Mittel bereits enthaltenen Gases, und endlich 4) von der Zusammensetzung des freien Gases selbst (der Luft aus dem Darm). Da nun die im Wasser absorbirte atmosphärische Luft während der Dauer des Experiments fortwährend ihre Zusammensetzung ändert, theils wegen der Kiemenrespiration und Hautperspiration der Fische,

theils, weil die äufsere Luft zum Wasser freien Zutritt hat; da ferner die durch den Darm der Fische entleerte Luft ihrer wirklichen Zusammensetzung nach unbekannt ist und überhaupt aus physiologischen Gründen gewissen, wenn auch nur geringfügigen Modificationen unterworfen seyn dürfte, so möchte es kaum gelingen, weder auf dem Wege der Rechnung, noch dem des Experiments eine wirklich exacte Lösung der uns beschäftigenden Frage herbeizuführen. Wir werden uns aber der Wahrheit möglichst nähern können, wenn wir unsere Versuche mit Rücksicht auf die oben angegebenen Gesichtspunkte vervielfältigen und das Für oder Wider, welches sich aus diesen Versuchen ergeben wird, bei der endlichen Feststellung unserer Schlüsse gehörig berücksichtigen.

Aus den Arbeiten Regnault's und Reiset's geht hervor, dafs bei warmblütigen Thieren unter den normalen Verhältnissen die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs nur wenig die Quantität der ausgeathmeten Kohlensäure übersteigt. Wir haben bei der Kiemenrespiration der Schleien und Goldfische etwas Aehnliches gefunden. Bei den Schlammpeizgern ist das Volum der exspirirten Kohlensäure unter gleichen Verhältnissen merklich gröfser, wie bei Schleien und Goldfischen, ja es überwiegt nicht selten unter normalen Bedingungen das Volum des absorbirten Sauerstoffs. Es mufste daher (wenn wir anders die Darmrespiration dieser Fische mit den allgemeinen chemischen Respirationserscheinungen auf eine Stufe stellen können) sich die Vermuthung aufdrängen, ob nicht die so bedeutende Differenz zwischen der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft und jener Darmgase auf einer Absorption von Sauerstoff und Kohlensäure durch das Sperrwasser beruhen möchte. Da nun die Kohlensäure im Wasser bei weitem löslicher ist, als Sauerstoff, und überdiefs in relativ geringer Menge in den Darmgasen gefunden wurde, so konnte eine besonders reichliche Absorption der Kohlensäure

präsumirt werden. In dieser Voraussetzung habe ich unter Zugrundelegung obiger Analysen künstlich bereitete Gemenge von atmosphärischer Luft und Kohlensäure über Quecksilber in ein System zusammenhängender Glaskugeln gefüllt, diese nach der Füllung durch das Löthrohr zugeschmolzen, von einander getrennt und die einzelnen Kugeln unter dem Trichter des zum Auffangen der Darmgase dienenden Apparats geöffnet. Hierdurch suchte ich den äufseren Vorgang, welcher bei der Darmrespiration der Fische beobachtet wird, möglichst nachzuahmen. Als Recipient diente ebenfalls ein Glaskölbchen von der bereits angegebenen Capacität. Zuerst wurde ein Gemisch von 4 Volumen atmosphärischer Luft und 1 Volumen Kohlensäure auf diese Weise in den Recipienten übergefüllt und 3 Stunden lang mit dem Sperrwasser in Berührung gelassen. Der Inhalt des Recipienten ergab, in das kleine Eudiometer übergefüllt, folgende Zahlen :

In 100 Volumen :

Ursprüngliches Gemisch		Nach dem Versuch	
Stickstoffgas	63,23	Stickstoffgas	71,08
Sauerstoffgas	16,77	Sauerstoffgas	18,72
Kohlensäuregas	20,00	Kohlensäuregas	10,20
	100,00		100,00.

Das relative Verhältnifs des Stickstoffs zum Sauerstoff, ersterer gleich 100 gesetzt, berechnet sich hieraus :

Ursprüngliches Gemisch		Nach dem Versuch	
Stikstoffgas	100	Stickstoffgas	100
Sauerstoffgas	26,52	Sauerstoffgas	26,33.

Ein anderes Gasgemenge im Verhältnifs von 6 Volumen atmosphärischer Luft und 1 Volum Kohlensäure, wie früher gesammelt, ergab nach einstündiger Berührung mit dem Sperrwasser folgende Zusammensetzung :

In 100 Volumen :

Ursprüngliches Gemisch		Nach dem Versuch	
Stickstoffgas	67,75	Stickstoffgas	73,67
Sauerstoffgas	17,97	Sauerstoffgas	19,10
Kohlensäuregas	14,28	Kohlensäuregas	7,23
	100,00		100,00.

Das relative Verhältnifs des Stickstoffs zum Sauerstoff beträgt :

Ursprüngliches Gemisch		Nach dem Versuch	
Stickstoffgas	100	Stickstoffgas	100
Sauerstoffgas	26,52	Sauerstoffgas	25,93.

Dasselbe Gasgemisch aus 6 Volumen Luft und 1 Volum Kohlensäure nach zweistündiger Berührung mit dem Sperrwasser hatte folgende Zusammensetzung :

In 100 Volumen :

Ursprüngliches Gemisch		Nach dem Versuch	
Stickstoffgas	67,75	Stickstoffgas	74,21
Sauerstoffgas	17,97	Sauerstoffgas	19,55
Kohlensäuregas	14,28	Kohlensäuregas	6,24
	100,00		100,00.

Das relative Verhältnifs des Stickstoffs zum Sauerstoff beträgt :

Ursprüngliches Gemisch		Nach dem Versuch	
Stickstoffgas	100	Stickstoffgas	100
Sauerstoffgas	26,52	Sauerstoffgas	26,34.

Diese Versuche weisen eine nicht unbedeutende Absorption der Kohlensäure durch das Sperrwasser nach, während das Verhältnifs des Stickstoffs zum Sauerstoff nicht verändert worden ist.

Es wirft sich jetzt die weitere Frage auf, in wiefern die im Sperrwasser absorbirt enthaltene Luft einen Einflufs auf die Zusammensetzung der Darmgase während ihres Durchtritts geltend machen könne. Um der Lösung dieser Frage näher zu kommen, liefs ich atmosphärische Luft in analoger Weise,

wie die Schlammpeizger die Darmgase, durch das Sperrwasser, in welchem diese Fische mehrere Tage gelebt hatten, hindurchtreten, sammelte sie im Recipienten und liefs sie wieder 2 Stunden in diesem mit dem Wasser in Berührung bleiben. Die Analyse ergab für diese Luft fast genau die ursprüngliche Zusammensetzung, nämlich:

In 100 Volumen:	
Stickstoffgas	79,30
Sauerstoffgas	20,70
Kohlensäuregas	0,00
	100,00.

Der geringe Ueberschufs von 0,03 Kohlensäure beruht auf einem Beobachtungsfehler, welcher in der geringen Menge der zur Analyse benutzten Luft seine Erklärung findet.

Nach diesen vergleichenden Versuchen scheint demnach der Gehalt der Darmgase an Kohlensäure ursprünglich wirklich bedeutender gewesen zu seyn, wenigstens sind die in den angegebenen Verhältnissen bereiteten Gasgemische durch den Verlust an Kohlensäure der gefundenen Zusammensetzung der Darmgase einigermafsen näher gerückt. Dagegen läfst sich zufolge dieser Versuche die in den Darmgasen auftretende Verringerung des Sauerstoffs nicht durch Absorption erklären, ein Umstand, der an und für sich hinreichen würde, die Richtigkeit unserer Voraussetzung in Zweifel zu ziehen, ganz abgesehen von der Unsicherheit einer jeden durch blofse Analogieen gestützten Schlufsfolgerung. Ich habe es daher vorgezogen, die angedeuteten Schwierigkeiten, welche bei der uns beschäftigenden Frage Statt finden, auf einem anderen Wege zu umgehen, und glaube diefs in dem nachfolgenden Experiment erreicht zu haben.

Ich nahm eine Retorte von ungefähr fünf Liter Inhalt, füllte sie mit frisch destillirtem Wasser und suchte durch mehrere Stunden hindurch fortgesetztes Kochen die letzten

Spuren von Luft dem Wasser zu entziehen. Nachdem das Wasser unter Abschlufs der Luft erkaltet war, füllte ich den Hals der Retorte mit einigen Grammes ausgekochten und wieder erkalteten Wassers an und gab der Retorte eine Lage, bei welcher der Grund derselben nach oben gerichtet war. Alsdann liefs ich einen Schlammpeizger, um den ich einen Faden geschlungen hatte, in die Retorte hinabgleiten. Der Mangel an absorbirter Luft zwang den Fisch, im Retortenhalse in die Höhe und zur atmosphärischen Luft emporzusteigen; zugleich hatte die Kiemenrespiration fast ganz aufgehört. Während der Dauer des Experiments, d. h. während einer reichlichen Stunde, hielt sich der Fisch unausgesetzt dicht unter dem Wasserniveau im Halse der Retorte auf; bisweilen streckte er minutenlang den Kopf zum Wasser heraus, um wiederholt Luft zu schöpfen. Indessen sammelten sich die aus der Aftermündung ausgestofsenen Gase im Grunde der Retorte an, und zwar in kurzer Zeit in solcher Menge, dafs der Fisch schon nach 1¼ Stunde aus der Retorte herausgezogen werden konnte. Es war jetzt nur noch nöthig, den Hals der Retorte mit einigen Tropfen gut ausgekochten Wassers wieder vollzufüllen und sogleich den zur Gewinnung der absorbirten Luft dienenden Apparat mit der Retorte in Verbindung zu bringen. Durch eine Ligatur wurde die in der Retorte gesammelte Darmluft gehindert, während der Apparat luftleer gemacht wurde, zu entweichen. Erst als das Vacuum vollendet und der Apparat in die entsprechende Stellung gebracht worden war, trat die aus dem Darm entleerte Luft, nachdem die Ligatur geöffnet war, in den luftleeren Raum ein. Nun wurde das in der Retorte befindliche Wasser von neuem ausgekocht und endlich der zum Auffangen der Gase dienende Recipient abgeschmolzen. Es bedarf keiner Erwähnung, dafs letzterer dem Volum des Gases angepafst war. Auf diese Weise mufste ich die aus dem Darm

entleerten Gase in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit erhalten, ohne dafs sie durch Absorption verändert seyn konnten. Die verhältnifsmäfsig äufserst geringe Oberfläche, an welcher die Atmosphäre mit dem Wasser in der Retorte während des Athmens des Fisches in Berührung gewesen war, konnte unmöglich auf das analytische Resultat von bedeutendem Einflusse seyn.

Die Untersuchung der auf diese Art gesammelten Darmgase ergab folgendes Resultat :

In 100 Volumen :

Stickstoffgas	88,23
Sauerstoffgas	10,61
Kohlensäuregas	1,16
	100,00.

Ein zweiter, in derselben Weise angestellter Versuch ergab :

In 100 Volumen :

Stickstoffgas	87,02
Sauerstoffgas	11,18
Kohlensäuregas	1,18
	100,00.

Wir kommen somit zu dem Schlufs, dafs die durch den Darm der Schlammpeizger exspirirte Luft in der That die aus den Analysen sich ergebende Zusammensetzung besitzt, dafs der Sauerstoffgehalt derselben zwischen 10 bis 13 Volumprocenten schwankt, dafs endlich die Menge der Kohlensäure 2 Volumprocente nicht übersteigt. Die geringen Unterschiede, welche die einzelnen Analysen nachweisen, erklären sich ungezwungen aus der mehr oder minder vorgeschrittenen Umwandlung, welche die in den Nahrungscanal aufgenommene atmosphärische Luft erfahren hat.

Ihrerseits hängt diese Umwandlung aufs Innigste von gewissen physiologischen Bedingungen ab, z. B. der Energie des Athmungsprocesses, dem Alter, der Nahrung der Fische u. dgl. mehr. Wir müssen weiter schliefsen, dafs diese Gase durch das Sperrwasser und die in diesem enthaltene Luft wesentlich nicht alterirt worden sind. Dieses Resultat bestätigt ferner die bereits von Bischof gefundenen Zahlen, sowie es die Ansicht Erman's, der zufolge dieser Vorgang in unmittelbarer Verbindung mit dem Respirationsprocesse besteht, mit neuen Beweisen versieht.

Endlich dürfte dem Schlusse nichts entgegenstehen, dafs auch die durch die Analyse gefundenen Zahlen für die Zusammensetzung der Darmgase, welche die Schlammpeizger bei längerem Aufenthalt in luftverschlossenen Gefäfsen entwickeln, richtig sind und also auch die noch weitere Abnahme des Sauerstoffs, die daraus hervorging, wirklich Statt gefunden hat. Wir werden im nachfolgenden Theile, wo wir den ganzen Respirationsprocefs der Schlammpeizger behandeln, noch einmal auf diese Versuche zurückkommen müssen, weil sie von dem Zusammenhang der Kiemen- und Darmrespiration der Fische eine deutliche Vorstellung geben können und ein wesentliches Moment bilden, die scheinbar abnorme Kiemenrespiration der Schlammpeizger auf einfache und natürliche Weise zu erklären.

Dritter Theil.

Nachdem in dem vorhergehenden Abschnitt die speciellen Untersuchungen über die Respiration des Schlammpeizgers abgehandelt worden sind, sollen nun die sich ergebenden Folgerungen gezogen und schliefslich die naturhistorische

49 gehörig.

Schlam

Natur der Gase	Zeit der Respiration in Stunden	Luft vor d. Versuch
Ganzes	2	18,
Stickstoffgas		11,
Sauerstoffgas		5,
Kohlensäuregas		1,
Ganzes	3	18,
Stickstoffgas		11,
Sauerstoffgas		5,
Kohlensäuregas		1,
Ganzes	3	18,
Stickstoffgas		12,

Schleien.

tur der Gase	Zeit der Respiration in Stunden	Luft vor d. Versuch in 1000 CC. Wasser	Luft nach d. Versuch in 1000 CC. Wasser	1 Grm. Schleie hat in einer Stunde absorbirt	1 Grm. Schleie hat in einer Stunde producirt	Gewicht des Fisches in Grammen

Seite unseres Gegenstandes mit wenigen Worten berührt werden.

Zur Beurtheilung des normalen Athmungsprocesses wäre streng genommen die Zurückführung der analytischen Resultate auf das dem Flufswasser entsprechende mittlere Luftvolum erforderlich. Es geht jedoch aus dem Früheren hervor, dafs die Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft unter den alltäglichen Verhältnissen nicht unbedeutende und jedenfalls gröfsere Schwankungen erleidet, als die atmosphärische Luft. Wenn wir aus diesem Grunde den Wasserthieren im Allgemeinen schon ein stärkeres Accommodationsvermögen für Luftveränderungen zuerkennen müssen, so wird diefs in noch höherem Grade vom Schlammpeizger angenommen werden können, einem Fische, welcher in den stehenden Gewässern ein sauerstoffarmes, mit Kohlensäure und Grubengas beladenes Medium einathmet. Die Schwierigkeit, die mittlere Luftbeschaffenheit des Wassers in Zahlen genau wiederzugeben, kann wohl an dieser Stelle um so eher umgangen werden, als die zu den Respirationsexperimenten benutzte Luft nicht wesentlich von der ungefähren mittleren Zusammensetzung der im Flufswasser enthaltenen Luft abweicht. Legen wir die aus A. von Humboldt's und Provençal's Versuchen sich ergebende mittlere Zusammensetzung der aus dem Seinewasser gewonnenen Luft zu Grunde, die in 100 Volumen ungefähr 65 pC. Stickstoff, 31 pC. Sauerstoff und 4 pC. Kohlensäure ergiebt, so zeigt der Versuch, wie wenig die zu den hierher gehörenden Experimenten benutzte Luft von jener des Seinewassers differirt.

Interessanter dürfte es seyn, diese Versuche auf ein und dasselbe absolute Luftvolum zurückzuführen. In der anliegenden Tabelle sind die Zahlen, welche den in verschlossenen Ballons ausgeführten Experimenten entsprachen, auf ein Luftvolum von 1000 CC. Wasser bezogen worden. Sie sind nach

der Zeit geordnet, welche die Fische in dem geschlossenen Raume zugebracht haben.

Läfst man die Menge des absorbirten Sauerstoffs als Mafs der Respirationsintensität gelten, so zeigt sich, dafs Ein Gramme Schlammpeizger unter den gegebenen Verhältnissen ein ziemlich wechselndes Volum von diesem Gase in einer Stunde absorbirt. Dasselbe schwankt nämlich zwischen 0,0023 bis 0,0091 CC. Ein Gramme Goldfisch absorbirt in der Stunde zwischen 0,0053 bis 0,0094 CC. Sauerstoff, während Ein Gramme Schleie beträchtlich weniger, nämlich 0,001 CC. Sauerstoff in der Stunde aufnimmt. Wir wissen nun zwar, dafs im Allgemeinen die absolute Intensität der Respiration nicht allein bei verschiedenen Individuen, sondern selbst bei demselben Thiere bedeutend wechseln kann, ohne dafs man immer im Stande wäre, die Ursache dieses Wechsels mit Sicherheit zu bestimmen. Gewifs übt aber die Art und die Menge der eingenommenen Nahrung den entschiedensten Einflufs. Dieses Moment würde in dem vorliegenden Falle, für sich allein genommen, viel eher zu Gunsten der Schleien angezogen werden müssen; denn während die Schleien und Schlammpeizger eine mehr als ausreichende Menge Regenwürmer verzehrten, begnügten sich die Goldfische mit aufserordentlich kleinen Quantitäten Semmel oder Oblaten. Es kann daher die gröfsere absolute Respirationsintensität, welche die Goldfische besitzen, schwerlich auf Rechnung eines durch die Nahrung beschleunigten Stoffwechsels gesetzt werden. Zu der verhältnifsmäfsig grofsen Lebhaftigkeit der Goldfische, so wie zu dem relativ gröfseren Wärmebedürfnifs derselben, steht die kleine Menge der aufgenommenen Nahrung in auffallendem Mifsverhältnifs. Dafs die Schlammpeizger mehr Sauerstoff verbrauchen, als Schleien, hängt wohl mit dem gröfseren Gefäfsreichthum der Schlammpeizger zusammen; während andererseits der mangelnde Rhythmus ihrer Athem-

bewegungen die gröfseren Schwankungen hinsichtlich des aufgenommenen Sauerstoffvolums erklärt. Ueber das Volumverhältnifs der ausgeschiedenen Kohlensäure und des aufgenommenen Sauerstoffs habe ich bereits früher einige Andeutungen gegeben. Der Umstand, dafs das Volum der ausgeathmeten Kohlensäure das absorbirte Sauerstoffvolum bei den Schlammpeizgern sehr bald nicht nur erreicht, sondern in einer grofsen Zahl von Fällen selbst übertrifft, mufste mich anfänglich an dem normalen Verhalten der Fische während dieser Experimente zweifeln lassen. Ich dehnte daher meine Versuche auf Goldfische und Schleien aus.

Es war hierbei meine Absicht, den Respirationsprocefs der Schleie und des Goldfisches nur ebensoweit zu verfolgen, als diefs zur Beurtheilung desselben Vorganges beim Schlammpeizger nöthig war. Und in dieser Beziehung, glaube ich, sind diese Versuche nicht ohne Interesse. Nachdem ich mich nämlich überzeugt hatte, dafs der Schlammpeizger unter den gegebenen Bedingungen bereits nach 4 bis 5 Stunden ein das Sauerstoffvolum übertreffendes Volum Kohlensäure ausscheidet, nachdem ich mich ferner versichert hatte, dafs der Schlammpeizger unter diesen anscheinend ungünstigen Verhältnissen keinerlei nachtheilige Folgen verrieth, kam es mir darauf an, das Verhalten anderer Fische in gleicher Weise dem Experiment zu unterwerfen. Aus diesem Grunde habe ich die Versuchsdauer bei Schleien und Goldfischen sogleich auf 5 bis 6 Stunden ausgedehnt, und als das Experiment innerhalb dieser Grenze noch eine Absorption des Sauerstoffs nachwies, die Versuche bis zu jenem Termin verlängert, bis zu welchem die Schlammpeizger ohne sichtbares Unbehagen in dem geschlossenen Raume geathmet hatten. Der Erfolg hat zweierlei herausgestellt: 1) dafs bei den Schleien und Goldfischen das Volum der producirten Kohlensäure jenes des absorbirten Sauerstoffs später erreicht, als bei den

Schlammpeizgern, und 2) dafs diese Fische alsdann so bedeutend leiden, dafs sie in Folge des Experiments zu Grunde gehen. Es ist wohl kaum zweifelhaft, dafs bei normaler Respiration der Fische ebenso wie bei andern Thierklassen eine gewisse Menge des absorbirten Sauerstoffs zur schliefslichen Bildung von Wasser und anderer Excretionsproducte verbraucht wird; daher denn auch bei ihnen das aufgenommene Sauerstoffvolum gröfser ist, als das der gebildeten Kohlensäure. Bei denjenigen Versuchen, welche unter nahezu normalen Verhältnissen, d. i. bei kurzer Respirationsdauer, angestellt worden sind, finden wir auch in der That eine solche Relation zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoff-Volum. Wo hingegen das Volum der ausgeschiedenen Kohlensäure das des absorbirten Sauerstoffs erreicht, oder wohl gar übertrifft, tritt bei Schleien und Goldfischen wenigstens ein abnormer Procefs der Kohlensäureausscheidung ein.

Bei den Schlammpeizgern läfst sich die schnelle Zunahme der ausgeschiedenen Kohlensäure und das geringe Unbehagen, welches niemals zu schlimmeren Symptomen oder gar zum Tode Veranlassung gegeben hat, auf eine einfache Weise mit der Darmrespiration in Zusammenhang bringen. Die durch den Darm entleerte Luft ist wesentlich anders zusammengesetzt, als die atmosphärische. Ihr Sauerstoffgehalt ist bedeutend verringert, während die Bildung der Kohlensäure durchaus nicht in gleicher Weise zugenommen hat. Diese Absorption des Sauerstoffs, welche die Vergleichung der eingenommenen und ausgestofsenen Luft bei der Darmrespiration immer nachgewiesen hat, scheint mit dem längeren Verweilen der Luft innerhalb des Organismus zu wachsen. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen schwankt der Sauerstoffgehalt der durch den Darm entleerten Luft zwischen 10 und 13 Volumprocenten; nach weiterem sechs- bis achtstündigem Verweilen der Luft im Darmcanale sinkt deren Sauerstoffgehalt bis auf 7 oder

6 Volumprocente herab. Da nun aber eine dieser Sauerstoffabsorption proportionale Kohlensäureausscheidung durch den Darm bei den Schlammpeizgern nicht Statt findet, so müssen wir schliefsen, dafs der Schlammpeizger den mit der atmosphärischen Luft durch den Mund aufgenommenen Sauerstoff, nachdem dieser im Organismus seine Function erfüllt hat, gröfstentheils, soweit er nämlich zur Bildung von Kohlensäure verwendet worden ist, durch den Kiemen oder die Haut wieder ausscheidet. Daraus würde sich die schnelle Zunahme der Kohlensäure, der Ueberschufs derselben, welchen die Athmungsproducte nachweisen, und vielleicht auch die Leichtigkeit, mit welcher ihre Anhäufung im Wasser vertragen wird, erklären lassen.

Denn dafs bei den Schlammpeizgern so wenig, wie bei Schleien oder Goldfischen, die im Wasser sich anhäufende Kohlensäure an und für sich als Ursache der nachtheiligen Zufälle zu betrachten ist, ist durch die Versuche von A. von Humboldt und Provençal erwiesen.

Ein fernerer Grund, der mich bewog, die Schleien und Goldfische sogleich längere Zeit in verschlossenen Gefäfsen respiriren zu lassen, war die Hoffnung, auf diese Weise die etwaigen Schwankungen, welche den Stickstoffgehalt berühren, für die Untersuchung erfafsbar zu machen. Die obige Tabelle ergiebt hinsichtlich des Stickstoffs weder bei den Schleien, noch bei den Goldfischen eine nennenswerthe Veränderung. Auch in dieser Beziehung dürfte sich vielleicht die Respiration der Fische derjenigen anderer Thierklassen anschliefsen. Dagegen haben die Schlammpeizger in der grofsen Mehrzahl der Versuche Stickstoff absorbirt, denn das Volum des absorbirten Stickstoffs überschreitet hier unzweifelhaft die Grenzen der unvermeidlichen Fehler. Es wäre nicht unmöglich, dafs diese Absorption des Stickstoffs mit der Darmrespiration in einer gewissen Beziehung stünde, so zwar, dafs die aus dem

Verdauungscanal in die Blutbahn gelangte Sauerstoffmenge durch eine nach den Gesetzen der Absorption und Diffusion bedingte Menge Stickstoff ersetzt würde, die das Circulationssystem dem Nahrungscanale zurückgiebt.

Ich wende mich jetzt zu den Schlüssen, welche aus der zweiten Versuchsreihe, die mit Schlammpeizgern unternommen wurde, gezogen werden können. Durch die forgesetzte Bewegung der Kiemen und der Haut mit frisch zufliefsendem Wasser waren die Verhältnisse, unter denen die Schlammpeizger bei diesen Experimenten lebten, von den vorigen Versuchen wesentlich verschieden und den normalen Respirationsbedingungen möglichst nahe gebracht worden.

In der folgenden Tabelle sind die früher ermittelten Zahlen ebenfalls auf eine Einheit von 1000 CC. Wasser bezogen.

Natur der Gase	Zeit der Respiration in Stunden	Luft vor d. Versuch in 1000 CC. Wasser	Luft nach d. Versuch in 1000 CC. Wasser	1 Grm. Schlammpeizger hat in einer Stunde absorbirt	1 Grm. Schlammpeizger hat in einer Stunde producirt	Menge des durchgeflossenen Wassers	Gewicht des Fisches in Grm.
Ganzes	3	14,14	14,07			3074	54,5
Stickstoffgas		10,55	10,54	0,000061			
Sauerstoffgas		2,92	2,15	0,00471			
Kohlensäuregas		0,67	1,38		0,00434		
Ganzes	3	15,38	15,32			3006	43,5
Stickstoffgas		10,16	10,13	0,000229			
Sauerstoffgas		4,94	4,16	0,00598			
Kohlensäuregas		0,28	1,08		0,00575		
Ganzes	4	14,49	14,22			4110	61
Stickstoffgas		9,30	9,05	0,00102			
Sauerstoffgas		4,68	3,83	0,00348			
Kohlensäuregas		0,51	1,34		0,00340		
Ganzes	4½	15,59	14,84			4526	61
Stickstoffgas		10,14	9,77	0,00134			
Sauerstoffgas		5,08	3,69	0,00506			
Kohlensäuregas		0,37	1,38		0,00368		
Ganzes	5	17,07	16,83			4973	58,5
Stickstoffgas		11,15	10,99	0,00054			
Sauerstoffgas		5,59	4,90	0,00236			
Kohlensäuregas		0,33	0,94		0,00208		
Ganzes	5½	14,41	13,49			5421	61
Stickstoffgas		9,49	8,99	0,00149			
Sauerstoffgas		4,66	3,34	0,00393			
Kohlensäuregas		0,26	1,16		0,00268		
Ganzes	6½	16,58	16,44			6558	52
Stickstoffgas		10,66	10,53	0,000384			
Sauerstoffgas		5,42	4,93	0,00145			
Kohlensäuregas		0,50	0,98		0,00142		

Die Folgerungen, welche sich aus dieser Tabelle ableiten lassen, sind im Allgemeinen dieselben, welche bereits hinsichtlich der Schlammpeizger besprochen worden sind. Bei allen 7 Versuchen hat eine Absorption von Stickstoff Statt gehabt, die in den letzten 5 Fällen jedenfalls zu grofs ist, um auf Rechnung der Beobachtungsfehler gesetzt werden zu können.

Auch das Volum der producirten Kohlensäure erreicht nahezu um dieselbe Zeit das des absorbirten Sauerstoffs. Dagegen scheint die Intensität der Respiration in diesen Versuchen etwas geringer, denn das Volum des absorbirten Sauerstoffs schwankt zwischen 0,0014 bis 0,0059 CC.

Die Menge des durchfliefsenden Wassers habe ich möglichst in der Weise zu regeln gesucht, dafs in einer Stunde ungefähr 1000 CC. durch den Apparat hindurchtraten. Es erhielt demnach jeder Gramm Fisch in je einer Stunde durchschnittlich 1000 CC. Sauerstoff mehr, als er in dieser Zeit absorbirte, eine gewifs hinreichende Menge, um den Respirationsprocefs auf normale Weise zu unterhalten.

Im Allgemeinen scheint ein wechselseitiges Ineinandergreifen beider Respirationsarten zur Erhaltung des normalen Lebens dieser Fische durchaus nothwendig, so zwar, dafs bei hinreichender Nahrung und sauerstoffreichem Wasser beide Arten der Respiration in Thätigkeit treten, während ein sauerstoffarmes Medium, oder ein mit andern Gasen geschwängertes Wasser, wie es sich in Morästen findet, besonders die Darmrespiration begünstigt.

Mit grofser Wahrscheinlichkeit läfst sich annehmen, dafs die Perspiration durch die Haut bei den Fischen im Allgemeinen eine wichtigere Rolle spielt, als bei warmblütigen Thieren. Wenn auch bisher keine entscheidende Versuche für diese Thierclasse vorliegen, so lassen die Beobachtungen, welche Regnault und Reiset an Fröschen gemacht haben, ein analoges Verhalten bei den Fischen vermuthen. Es ist meine Absicht, diese Frage zum ferneren Gegenstand der Untersuchung zu machen, und ich zweifle nicht, dafs die hier abgehandelten Respirationserscheinungen, welche der Schlammpeizger darbietet, nicht wenig dabei an Klarheit und Verständnifs gewinnen werden.

Ueber voltametrische Messungen;

von *Heinrich Meidinger.*

Die Bestimmung der Stromstärke mit Hülfe des Voltameters hat sich bekanntlich als nicht ganz zuverlässig erwiesen. Die einzelnen Versuche zeigen bei geringen Abänderungen Unterschiede, welche gröſser sind, als die möglichen Beobachtungsfehler; auch sind sie zuweilen von einem höchst auffallenden Ausbleiben des Einen der Zersetzungsproducte, des Sauerstoffs, begleitet, so daſs es bedenklich wird, aus solchen Angaben auf die Gröſse des Stroms Schlüsse zu ziehen. Es konnte wohl eine interessante Aufgabe genannt werden, das eigenthümliche Verhalten der electrolytischen Producte des Wassers nochmals einem Studium zu unterwerfen, um die Bedingungen, welche die Unregelmäſsigkeiten im Auftreten beider Gase characterisiren, zu ergründen und wo möglich vermeiden zu lernen. Ich habe zu diesem Zweck in dem physikalischen Kabinet zu Gieſsen, unter freundlicher Unterstützung des Herrn Prof. Buff, eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche es mir, wie ich glaube, gelungen ist, die wesentlichen, zum Theil noch nicht bekannten Ursachen jener Erscheinungen nachzuweisen.

Im Allgemeinen hatte man bisher schon die Beobachtung gemacht, daſs Intensität des Stroms, ferner Temperatur und Concentration der Säure, in der die Zersetzung vorgenommen wurde, sowie endlich Gröſse der Pole die Menge der erhaltenen Gase auf die mannigfachste Weise modificirten. Bei sehr vielen voltametrischen Untersuchungen sind jedoch Wasserstoff und Sauerstoff stets zusammen als Knallgas aufgefangen worden. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daſs auf diese Weise die Eigenthümlichkeiten, welche ein jedes der beiden Gase für sich bei der Zersetzung bot, der Beob-

achtung entgingen. Es erschien hier wohl manches ganz regellos, was bei getrennter Entwicklung als Gesetzmäfsigkeit erkannt werden konnte. Ferner mögen auch jene genannten vier Factoren in *ungleicher* Weise zur Wirkung gekommen seyn, so dafs sich die Erscheinungen, welche das Auftreten des Einen oder des Andern von ihnen für sich allein characterisirten, nicht verfolgen liefsen. Bei den folgenden Untersuchungen wurde defshalb ganz besondere Rücksicht darauf genommen, erstens, dafs die Entwicklung der Gase stets *getrennt* von Statten ging; zweitens, dafs die Einflüsse, welche Intensität des Stroms, Temperatur und Concentration der Säure, so wie zuletzt Gröfse der Pole auf die Menge der gebildeten Gase üben, der *Reihe nach* untersucht wurden, stets unter Abänderung des Einen Factors, während die Bedingungen für die andern die nämlichen blieben.

Ehe ich jedoch zu meinen Versuchen selbst übergehe, halte ich es für nöthig, einen Blick auf die Apparate zu werfen, deren ich mich bei den Untersuchungen bedient habe; es sind diefs das Voltameter selbst und die Tangentenbussole.

Die Zersetzungsflüssigkeit in dem Voltameter bestand aus Schwefelsäure; durch die Güte des Herrn Prof. Will war es mir ermöglicht, dieselbe im chemischen Laboratorium durch Destillation in vollkommener Reinheit darzustellen. Reagentien liefsen weder auf einen Gehalt an Chlor, noch an Blei, noch an Stickstoffverbindungen schliefsen. Durch Mischen mit destillirtem Wasser ward sie bis 1,3 spec. Gewicht verdünnt, dem bekannten Concentrationsgrad, den Faraday empfiehlt. Die Menge der Säure betrug 2 bis 3 Liter; sie befand sich in einem geräumigen Becherglas, so dafs Füllung und Umstülpung der Auffanggläser mit Bequemlichkeit vorgenommen werden konnte und auch Temperaturveränderungen durch die Wirkung des Stroms zu vernach-

lässigen waren. Die Cylindergläser, in denen die Gase aufgefangen wurden, hatten gegen 300^{cc} Inhalt und waren sehr genau getheilt. Der Raum zwischen zwei Theilstrichen betrug 2^{cc}; doch konnten bei einiger Uebung noch Zehntel eines CC. geschätzt werden. Mit Quecksilber gefüllte Glasröhren, an derem Ende ein Platindraht eingeschmolzen war, vermittelten die Zuleitung des Stroms. An dem Platindraht war das bei den drei ersten Versuchsreihen als Pol dienende Platinblech von 40^{mm} Länge und 33^{mm} Breite befestigt.

Was die Tangentenbussole betrifft, welche zur Messung des Stroms diente, so war sie nach Weber's Vorschriften eingerichtet und bestand aus einem 0,401 Meter weiten Ringe von 5^{mm} Breite und $7^{mm},5$ Dicke, in dessen Mitte eine Nadel von $37^{mm},5$ Länge aufgehängt war. Die mir unerläſslich scheinende Prüfung des Instruments habe ich auf folgende Weise ausgeführt:

Zwei Kupferdrähte von gleichen Dimensionen wurden neben einander in den Strom eines Bunsen'schen Elementes eingeschaltet. Ein jeder für sich mit der Tangentenbussole verbunden gab ganz dieselbe Ablenkung der Nadel; es folgt hieraus, daſs beide genau gleichen Leitungswiderstand hatten. Da aber der Leitungswiderstand der Tangentenbussole bei der bekannten Dicke ihres Ringes verschwindend klein war gegen den jener beiden Drähte, so ergiebt sich, daſs die Bussole, in Verbindung mit Einem derselben, nur vom *halben* Strome umflossen wurde, hingegen vom *ganzen* Strome in Verbindung mit beiden Drähten zugleich. Die Tangente des Ablenkungswinkels muſste im letzteren Falle doppelt so groſs seyn, wie im ersteren. Ich habe folgende Versuche darüber angestellt:

Ganzer Strom	Halber Strom	Doppelte Tangente des halben Stroms	Differenz
tg 58°42′ = 1,64471	tg 40°39′ = 0,85861	1,71722	0,07251
tg 51°6′ = 1,23931	tg 32°48′ = 0,64445	1,28890	0,04859
tg 42°13′ = 0,90727	tg 24°55′ = 0,46453	0,92906	0,02179
tg 30°6′ = 0,57968	tg 16°31′ = 0,29653	0,59306	0,01338
tg 17°6′ = 0,30764	tg 8°49′ = 0,15511	0,31022	0,00258

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs die Tangentenbussole mit einem kleinen Fehler behaftet ist. Derselbe wächst mit der Gröfse des Ablenkungswinkels. Die erhaltenen Ablenkungen sind demnach alle etwas zu gering ausgefallen. Aus den hier angeführten Versuchen habe ich für dieses Instrument folgende Interpolationsformel berechnet, mit deren Hülfe sich die beobachteten Ablenkungen auf die wahren leicht reduciren lassen.

$$m = m' + 0,0635\ m'^2 - 0,00589\ m'^3.$$

m′ bedeutet hier die Tangente der durch den Versuch gegebenen Ablenkung; m die Tangente der gesuchten wahren Ablenkung.

Unregelmäfsigkeiten in der Stromstärke wurden durch einen Regulator corrigirt, so dafs während der ganzen Dauer eines Versuchs die Nadel eine feste Stellung behielt; letztere konnte bis zu einem Zehntel eines Grades mit Sicherheit gelesen werden, einige Uebung erlaubte es ein Zwanzigstel zu schätzen, da die halben Grade noch unmittelbar angegeben sind. Man fixirte die Nadel gewöhnlich auf einen Theilstrich;

es konnte so die einmal gegebene Stellung sicherer beibehalten werden. Nach Beendigung des Versuchs wurde mit Ausschlufs der Zersetzungszelle die Nadel nochmals auf die beobachtete Ablenkung gebracht und sodann durch Umkehrung des Stroms die Ablenkung auch auf der andern Seite des Nullpunkts gelesen. Das Mittel beider Beobachtungen galt für die wahre Ablenkung während der Dauer des Versuchs. Als Stromerzeuger diente die Bunsen'sche Kette, welche je nach der Stärke des Stroms von 3 bis zu 12 Elementen angewendet wurde.

Es folgt nunmehr zuerst eine Reihe von Versuchen, die bei verschiedener Stromstärke angestellt wurden, und die aus einer weit gröfseren Zahl ausgewählt sind, welche im Allgemeinen zu gleichen Resultaten führten. Die Ablesung der Gasvolume geschah stets nach einigen Stunden, wo Luft und Säure nahe gleiche Temperatur angenommen hatten. Die Dauer des Versuchs wurde mit einer Secundenuhr genau bestimmt; die erhaltenen Volume auf ein gemeinschaftliches Maafs reducirt, nämlich auf eine Ablenkung von 45°, eine Minute Dauer, den mittleren Barometerstand von 336''',9 und 0 Grad Temperatur.

Es bedeutet hier :

α = Ablenkung der Nadel.

Z = Dauer des Versuchs.

Ba = Barometerstand auf 0° reducirt.

t = Temperatur der Luft beim Ablesen der Gasvolume.

Erste Versuchsreihe.

α	Z	Ba	t	Beobachtet	Reducirt
39°	6,6	331	15,7	H. 258,1 O. 108,6	44,26 18,63
32°	8,5	330	18	H. 254 O. 114,1	43,94 19,72
27°30′	9,5	331,7	13,4	H. 229,3 O. 110	43,46 20,40
21°	14	330,7	14,3	H. 244 O. 118,2	42,33 20,52
18°	17	331,6	13	H. 248,4 O. 122,2	42,22 20,78
16°	19	329,7	17	H. 248,9 O. 122	42,10 20,63
13°24′	23	331,5	21	H. 248 O. 122,4	41,35 20,41
12°	27	327,4	17,7	H. 256,2 O. 128,1	40,84 20,42
2°	120	329,3	23	H. 187 O. 94,2	40,22 20,26

Es ergiebt sich aus dieser Tabelle, dafs die Sauerstoff-volume bei höheren Ablenkungen eine Abnahme erleiden. Der Wasserstoff zeigt das entgegengesetzte Verhalten; seine Quantitäten wachsen mit den Stromstärken. Es folgt hieraus, dafs nirgends eine Proportionalität beider Gase existirt. Das Verhalten des Wasserstoffs schien sich vielleicht aus der Ungenauigkeit der Tangentenbussole erklären zu lassen; denn da die Ablenkung der Nadel zu gering gemessen wurde, so mufste der reducirte Werth des Gasvolums natürlich zu hoch ausfallen. Vermittelst der vorhin erwähnten Interpolationsformel berechnete ich somit die wahren Werthe der Tangenten und zwar für drei der in der Tabelle angegebenen Versuche, für eine Ablenkung von 32°, 18° und 12°; es stellte sich heraus, dafs die Ablenkungen 32°57′, 18°18′ und 12°10′ hätten seyn sollen. Die hieraus berechneten reducirten Werthe sind

42,36, 41,49, und 40,32; die beobachteten waren 43,94, 42,22 und 40,84. Die reducirten Werthe des Wasserstoffs werden demnach wohl etwas modificirt, doch findet stets noch ein groſser Verlust dieses Gases statt, welcher von der Intensität des Stroms abhängig zu seyn scheint. Bemerkt muſs noch werden, daſs die Versuche beiläufig in der Ordnung, wie sie gegeben sind, angestellt wurden; es wird sich später zeigen, daſs dieſs von einiger Wichtigkeit war.

Ein kleiner Verlust scheint stets dadurch zu entstehen, daſs die Gase nicht Zeit genug gewinnen, in den Röhren aufzusteigen und sich anzusammeln. Von den Stellen, wo sie sich entwickeln, bildet sich ein Strom in die Höhe, dem auf den Seiten eine Strömung in die Tiefe entspricht, welche Gasbläschen, oft haufenweise, bis an die Mündung der Röhre treibt und so die Veranlassung giebt, daſs sie sich in der übrigen Säure verbreiten und der Messung entgehen. Es wurde dieser Vorgang fast in demselben Grade bei starken, wie bei schwachen Stromkräften wahrgenommen und er schien sich nicht vermeiden zu lassen, selbst wenn man die Platinplatten sehr hoch in den Röhren erhob. Indessen konnte dieser Verlust nur äuſserst wenig ausmachen und er überstieg in keinem Falle die Grenze der Beobachtungsfehler.

Es folgt jetzt eine Reihe von Versuchen, die bei weit auseinanderliegenden Temperaturen der Zersetzungsflüssigkeit angestellt wurden, während die Stromstärke soviel als möglich auf gleicher Gröſse blieb. Ich stellte hierbei den ganzen Apparat in ein mit Wasser angefülltes eisernes Gefäſs und erhitzte ihn durch eine Kohlenpfanne bis zu einer bestimmten Temperatur. Beim Beginn des Versuches wurde die Pfanne entfernt, der Apparat kühlte sich dann zwar etwas ab, doch betrug die Abnahme der Temperatur nie mehr als 3 bis 4 Grade. T bedeutet hier das Mittel aus der Anfangs- und Ende-Temperatur der Säure.

Zweite Versuchsreihe.

T	α	Z	Ba	t	Beobachtet	Reducirt	d
							a)
4	34°3′	7	329,7	16,5	H. 227 O. 92,6	44,08 17,94	+ 8,2
20	33°	8	327,3	17,4	H. 247 O. 107,5	43,43 18,90	+ 5,63
22	32°	8,5	330	18	H. 254 O. 114	43,94 19,72	+ 4,5
35	34°27′	7	330,15	18	H. 229,7 O. 111,5	43,98 21,36	+ 1,26
67	38°42′	5	330,5	16,5	H. 191,4 O. 95,7	44,26 22,13	0
							b)
66	43°	4,5	330,7	16,6	H. 203,6 O. 102	44,91 22,46	0
80	40°4′	4	331,6	21,2	H. 166 O. 83,6	45,09 22,71	—0,33
82	40°1′	4	331,5	23	H. 164,8 O. 82,6	44,53 22,32	—0,11
90	40°	3,75	332,2	22,8	H. 154 O. 79	44,54 22,84	—1,15
							c)
17	12°	28	329,4	17,3	H. 263,3 O. 180,6	40,68 20,17	+ 0,34
50	11°57′	22	328,1	15,9	H. 206 O. 106	40,71 20,95	—1,19
67	12°6′	20	329,4	18	H. 190 O. 101	40,65 21,52	—2,38

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs Temperaturverschiedenheiten auf die Mengen des ausgeschiedenen Wasserstoffs keinen bestimmt ausgeprägten Einflufs haben. Um so auffallender sind die Differenzen, welche sich in den Volumen des Sauerstoffs zeigen. Hohe Temperaturen bewirken, dafs sich dieses Gas in dem ihm zukommenden Verhältnifs entwickelt; ja von einer gewissen Temperatur an übertrifft es

in seiner Verdoppelung den Wasserstoff. Bei starken Strömen liegt diese Temperatur höher als wie bei schwachen. Die letzte Spalte der Tabelle zeigt unter d die Differenzen an, welche sich in den Volumen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, letzteren verdoppelt, aussprechen. Durch eine Kältemischung konnte in einem Falle der Versuch bei einer Temperatur von 4° angestellt werden. Hier ist der Verlust an Sauerstoff sehr bedeutend.

Ich mufs hier noch auf eine Erscheinung aufmerksam machen, welche sich stets bei höheren Temperaturen — und je höher dieselben waren, um so auffallender — gezeigt hat. Während man vermuthen sollte, die entwickelten Gase würden sich unter diesen Umständen nur um so schneller erheben und Strömungen sich weniger leicht ausbilden können, fand fortwährend um beide Röhren eine lebhafte Gasentwicklung statt, während der ganzen Dauer des Versuchs. Zuweilen schienen sich diese Gasbläschen sogar in der ganzen Säure zu bilden. Die Entwicklung ging in so bedeutender Menge vor sich, dafs man sie unmöglich aufgelösten Lufttheilchen zuschreiben konnte. Ich werde auf diefs Verhalten zurückkommen.

Ich wende mich nun zu einer dritten Versuchsreihe, welche die Abhängigkeit der entwickelten Gasvolume von dem specifischen Gewichte der Säure darthun soll. Bei den in der vorigen Tabelle angeführten Versuchen hatte sich die Säure durch Verdampfen mehr und mehr concentrirt. Das anfängliche spec. Gew. war 1,3; zuletzt betrug es 1,4. Der erste und der vierte Versuch in der folgenden Tabelle sind genau bei den eben erwähnten Concentrationen angestellt, und zwar der erste bei 1,3; der vierte bei 1,4. Der zweite und dritte Versuch sind bei einer mittleren Concentration ausgeführt. Der fünfte Versuch endlich fand bei 1,07 spec.

Gew. der Säure statt. Die Temperatur der Säure bei diesen Versuchen war eine mittlere von 20°.

Dritte Versuchsreihe.

α	Z	Ba	t	Beobachtet	Reducirt
40°	6	331,2	13,1	H. 239,6 O. 99,8	44,64 18,59
40°3′	6	332,1	19,2	H. 244,6 O. 100	44,64 18,26
40°	6	331,8	23	H. 244 O. 94	44,02 16,96
40°	6	332,3	22	H. 245 O. 87	44,4 15,74
39°18′	6	327,8	22	H. 244,4 O. 121	44,81 22,18

Diese Versuche lassen keinen Zweifel, dafs bei höheren Concentrationsgraden die Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffs abnimmt; die Quantitäten des Wasserstoffs hingegen scheinen keine Aenderung zu erleiden.

Eine Erscheinung ist bis jetzt unerwähnt geblieben, von welcher man erwarten mufste, dafs sie auf die Entwicklung des Sauerstoffs von Einflufs war; es ist diefs die Bildung jenes merkwürdigen Körpers, welcher bei der Electrolyse der Schwefelsäure stets auftritt, des *Ozons*. Soviel ich nach dem Geruche urtheilen konnte, bildete es sich bei schwachen Strömen nur in geringem Grade, ebenso in sehr verdünnter Säure, und bei höheren Temperaturen fast gar nicht. Ein sehr intensiver Strom, eine niedere Temperatur und vorzugsweise eine sehr concentrirte Säure erregten einen bis zum Unerträglichen sich steigernden Geruch; er schien mit einem Worte vorzugsweise unter *den* Umständen zu entstehen, wo sich grofse Differenzen in den Sauerstoffvolumen zu erkennen geben. Es war demnach sehr natürlich, dafs der Verlust an

Sauerstoff, den man unter obigen Umständen beobachtet, bald allein auf Kosten der Bildung von Ozon geschrieben wurde. In diesem Falle mufste jedoch das Ozon ein sehr verdichtetes Gas seyn, dessen Volum geringer war, als das des Sauerstoffs, der zu seiner Bildung diente. Das Ozon wird durch hohe Temperatur zersetzt; d. h. der characteristische Geruch, sowie die oxydirende Kraft verliert sich. Um die Richtigkeit der Hypothese zu ergründen, dünkte es mir das Zweckmäfsigste, es durch Hitze zu zerstören. Der Sauerstoff mufste dadurch in Freiheit gesetzt werden und, falls er sich in verdichtetem Zustand im Ozon befand, das gegebene Volum vergröfsern. Eine Glasröhre von beiläufig einem Meter Länge und 6 Millimeter Weite wurde zu diesem Zwecke am einen Ende zugeschmolzen, am andern mit einer Theilung versehen, so dafs bis $\frac{1}{10}$ cc gelesen werden konnte. Sodann wurde sie im Zersetzungsapparat bis an den Anfang der Theilung mit Gas angefüllt und hierauf mit dem offenen Ende in ein hohes, mit Wasser angefülltes Glasgefäfs gesenkt, wodurch der Rest der Säure austreten mufste. Was etwa davon noch hängen blieb, konnte durch wiederholtes Schütteln mit dem eingedrungenen Wasser entfernt werden. Nach einiger Zeit wurde das Volum gelesen und sodann zur Zerstörung des Gases übergegangen. Der Procefs bestand einfach darin, dafs eine Spirituslampe längere Zeit auf eine beliebige Stelle der Glasröhre einwirkte. Durch diese Operation wurde erfahrungsmäfsig das Ozon vollständig vernichtet. Gleichwohl ergab sich bei wiederholter Messung keine Aenderung des Volums. Dieser Versuch, mehrmals erneuert, führte stets zu demselben Resultate. Es folgt hieraus, dafs eine Bildung des *Ozons* in dem entwickelten Sauerstoff die Veranlassung zu dem Verschwinden dieses Gases *nicht* geben konnte.

Nach der Lösung dieser Frage schien eine zweite nicht minder interessant: wieviel wohl an Ozon sich in dem ent-

wickelten Sauerstoff befinden mochte. Ich verschaffte mir in dieser Absicht eine genau getheilte Glasröhre, die 42cc fafste und mit Sicherheit $\frac{1}{20}$cc erkennen liefs. Es schien nun das Einfachste, nachdem bis gegen 39cc Sauerstoff entwickelt, die übrige Säure durch Wasser ersetzt und das Innere der Röhre gereinigt war, vermittelst eines Stückchens Jodkalium, das von unten in die Röhre gebracht wurde, und Schütteln der Lösung, die Entfernung des Ozons zu bewirken. Dasselbe ward zwar, wie die intensiv braune Färbung zeigte, jedesmal vollkommen zerstört, allein es ergab sich, wahrscheinlich von an den Fingern und an dem festen Jodkalium anhängender Luft, regelmäfsig eine kleine Volumzunahme. Es folgte daraus schon, dafs die Menge Ozon in dem Sauerstoff nicht grofs seyn konnte. — Den Versuch modificirte ich jetzt so, dafs ich eine lange Glasröhre mit gelöstem Jodkalium füllte und das in eine gekrümmte Spitze ausgezogene Ende unter die Oeffnung des getheilten Glases brachte. Ein Strahl Jodkalium spritzte in die Höhe und zerstörte das Ozon fast momentan. Das Volum konnte kurz darauf gelesen werden, indem das getheilte Glas ganz mit Wasser bedeckt blieb und nie mit den Fingern angegriffen wurde. Bei Versuchen, die auf diese Weise mehrmals angestellt wurden, ergab sich bei 34cc bis 38cc Gas ein Verlust von 0cc,1. Die Menge des bei meiner Versuchsmethode dargestellten Ozons war demnach eine sehr geringe. Ich mufs noch hinzufügen, dafs die Zersetzung des Wassers hier unter Umständen geschah, welche, wie wir später sehen werden, ein noch günstigeres Verhältnifs für die Menge Ozon versprach, als wie es bisher erwartet werden konnte.

Aehnliche Versuche sind übrigens zum Theil bekannt; erst im vorigen Jahre haben Fremy und Becquerel *)

*) Ann. chim. phys. 1852 [3] XXXV.

über diesen Gegenstand geschrieben, und auch Baumert *) hat gezeigt, welche geringe Mengen Ozon, selbst bei tagelanger Entwicklung, sich bilden. Für diese Untersuchung war es jedoch von besonderer Wichtigkeit, nachzuweisen, dafs das Verschwinden des Sauerstoffs bei der Electrolyse zwar in gewissem Zusammenhang mit der Bildung des Ozons steht, dafs aber die Quantitäten dieses Körpers, wenn auch mefsbar, so doch sehr gering sind, und dafs sie endlich durch Zerstören bei Erhitzung das gegebene Volum des Sauerstoffs nicht verändern.

Es lag jetzt nahe, den Grund von dem Ausbleiben des Sauerstoffs in einer Löslichkeit des Ozons in der Säure zu suchen. Die Reaction mit Jodkalium liefs in der That auf die Anwesenheit des Ozons in der Flüssigkeit schliefsen. Sogar bei grofser Verdünnung der bei den Zersetzungsversuchen gebrauchten Säure mit reinem Wasser ergab sich eine tief braune Färbung. Aber ein Umstand machte sich geltend, welcher die Möglichkeit, dafs diese Reaction von *Ozon* herrühre, trotzdem völlig zurückwies : die Säure zeigte sich nämlich durchaus geruchlos. Weder durch heftiges Schütteln derselben, noch dadurch, dafs ein Strom Luft in sie geblasen wurde, konnte auch nur im geringsten der Geruch des Ozons wahrgenommen werden. Und doch mufste die Menge dieses Körpers, welche sich bei den vielen Versuchen gebildet hatte, sehr beträchtlich seyn. Im Ganzen genommen mochten mehr als 1000^{cc} Sauerstoff verschwunden seyn. Es blieb demnach nichts anderes übrig, als die intensive Reaction auf Jodkalium einer Bildung von *Wasserstoffhyperoxyd* zuzuschreiben, und bei der Beständigkeit, welche dieser Körper in verdünntem Zustand, mit Säuren gemischt, sogar bei höheren

*) Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, 1. Heft.

Temperaturen besitzt, war es erklärlich, dafs er sich in solchen Quantitäten ansammeln konnte.

Folgende Thatsachen werden wohl im Stande seyn, allen Zweifel zu verbannen, der noch über die Identität dieses Körpers mit HO_2 herrschen mag.

1) Der positive Pol, welcher längere Zeit zur Sauerstoffentwicklung gedient hat, zeigt nach Beendigung der Electrolyse die merkwürdige Eigenschaft, an allen seinen Punkten einen gasförmigen Körper zu entbinden, ganz in der Art, wie es bei einem sehr schwachen Strom der Fall ist. Diese Gasentwicklung dauerte in der vielgebrauchten Säure mehrere Wochen hindurch, so dafs es möglich war, das Gas in einer Röhre aufzufangen und nach seinen chemischen Eigenschaften zu prüfen. Es fand sich reiner Sauerstoff. Derselbe konnte unmöglich anders, als durch Zersetzung des HO_2 entstehen; es ist diefs vollkommen die Eigenthümlichkeit, welche Thénard dem HO_2, in verdünntem Zustand, mit Säuren gemischt, in Berührung mit sehr reinem Platin beilegt. So rein aber, wie bei der Electrolyse am Sauerstoffpol, ist das Platin, wie bekannt, kaum auf eine andere Weise darzustellen. Uebrigens besitzt der negative Pol jene Fähigkeit nicht, oder nur in sehr geringem Grade; auch verliert sie der positive Pol auf der Stelle, sowie man ihn nur einen Moment in eine reine Schwefelsäure hält, die noch nicht zur Electrolyse gedient hatte.

Auch unter der Luftpumpe dauerte der Procefs mehrere Tage in unveränderlicher Stärke fort.

2) Setzt man die Säure einer höheren Temperatur aus, so bemerkt man bald, wie sich Gasbläschen anfangen zu entwickeln, bei steigender Temperatur in immer reichlicherer Menge; zuweilen erscheint die Säure durch die mächtige Entwicklung fast milchig getrübt, bis zuletzt, nach längerem Aufwallen der Flüssigkeit, der Procefs nachläfst und dieselbe in

gewöhnliches, ruhiges Sieden geräth. Erst in diesem Falle hört die Reaction der Säure auf Jodkalium vollständig auf. Eine lange Glasröhre, wie sie früher zur Zerstörung des Ozons gedient hatte, wurde mit der Säure gefüllt und in dieselbe umgestürzt. Mit einer Spirituslampe wurde das hervorragende Ende scharf erhitzt, so dafs, nachdem die Säure zum Sieden gekommen war, Dämpfe anfingen sich zu bilden und die Säure fast gänzlich aus dem Rohre trieben. Auf diese Weise konnte dasselbe zu wiederholten Malen mit Säure, die noch reich an HO_2 war, gefüllt und stets mehr Gas entwickelt werden. Nachdem einige Zeit fortgefahren war, hatten sich über 10^{cc} Gas gebildet, das sich wieder wie reiner Sauerstoff verhielt. Auch dieses Verhalten characterisirt das HO_2 vollkommen. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dafs sich aufser Ozon auch noch HO_2 und zwar in sehr reichlicher Menge in der Zersetzungszelle bildet. — Ich brauche kaum darauf hinzuweisen, dafs die Gasentwicklung, welche stets bei den bei höheren Temperaturen angestellten Versuchen beobachtet wurde, hierin ihre Erklärung findet.

Ganz in der Weise, wie das HO_2 erst bei höheren Temperaturen vollständig zu entfernen ist, ebenso bildet es sich auch noch, sowie das Ozon, bei höheren Temperaturen. Es wurde ein electrischer Strom durch *reine* Säure von 1,3 spec. Gew. geleitet, die bis auf 200° erhitzt war; sowohl eine Reaction auf Ozon, wie auf HO_2 ergab sich in diesem Falle. Beide Körper scheinen, wenigstens was ihre Bildung in der Schwefelsäure betrifft, nie vereinzelt aufzutreten; das Ozon sicherlich nie, ohne dafs sich nicht zugleich eine reichliche Menge von HO_2 gebildet hätte. Selbst in chemisch reinem Wasser treten beide Verbindungen zugleich auf. Um diefs nachzuweisen, wurde das Wasser durch eine Batterie von 42 Bunsen'schen Elementen zersetzt; es fand zwar immer noch eine nur *sehr* geringe Gasentwicklung statt, sie war

jedoch hinreichend, um mit voller Sicherheit den Geruch des Ozons und die Reaction auf ein Jodkaliumkleisterpapier wahrnehmen zu können; nach einer Stunde der Entwicklung wurde ebenfalls das *Wasser* durch Jodkaliumkleister intensiv blau gefärbt. Ich mufs noch bemerken, dafs der Versuch nur dann gelingt, wenn man die Sauerstoffentwicklung an einem kurzen, dünnen Platindraht als positivem Pol vornimmt. Bei Anwendung einer Platinplatte war weder der geringste Ozongeruch zu entdecken, noch ergab sich eine Reaction auf HO_2.

In ähnlicher Weise habe ich auch mit jener Kette das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure untersucht. Im ersten Augenblick der Zersetzung bildete sich der penetranteste Ozongeruch und konnte HO_2 in der Säure nachgewiesen werden. Diefs hörte jedoch nach kurzer Zeit auf, die Säure wurde sehr heifs, es entwickelte sich lebhaft Schwefelwasserstoff und die ganze Flüssigkeit trübte sich milchig durch Abscheiden von Schwefel. Hier ist es hauptsächlich von Interesse, dafs beim Beginn des Versuchs sowohl Ozon, wie HO_2 und zwar in reichlichen Mengen sich bildeten.

Scheint es nach den verschiedenen hier mitgetheilten Thatsachen nicht in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die Entstehung des Ozons, wenigstens was dieselbe in der Zersetzungszelle betrifft, vollkommen an die des HO_2 geknüpft ist, indem sie erst dann erfolgt, wenn sich schon eine hinreichende HO_2schicht um den Pol gelagert hat, die dann bei der weiteren Zersetzung noch höher oxydirt wird?

Man erkennt aus der vorhergegangenen Darstellung, dafs die Fehler, welche bei voltametrischen Messungen begangen werden können, hauptsächlich den veränderlichen Mengen des entwickelten Sauerstoffs zur Last fallen und dafs man defshalb in den meisten Fällen wohlthun wird, seine Bestimmung ganz zu vernachlässigen. Wenn auch der Verlust, der durch die Bildung von HO_2 entsteht, durch günstige Anordnung

auf ein Minimum zu bringen ist, so ist ihm doch nie *ganz* vorzubeugen und diefs reicht hin, die Messung unzuverlässig zu machen.

Ferner aber ist auch zu erwarten, dafs die Gegenwart des HO_2, das sich bei laufenden Versuchen in reichlicher Menge ansammelt, und das eine so hohe Fähigkeit besitzt, andere Körper zu oxydiren, einen grofsen Einflufs äufsern wird auf die Quantitäten Wasserstoff, welche sich bei der Electrolyse erzeugen. Es läfst sich vermuthen, dafs dieser Einflufs um so bedeutender seyn wird, eine um so gröfsere Oberfläche der Wasserstoff bei der Zersetzung der Säure darbietet, je vertheilter er sich erhebt, mit einem Wort, je geringer die *Stromstärke* ist, bei der er sich entwickelt. Vielleicht wären auf diese Weise die Differenzen aufzuklären, welche sich in den Wasserstoffmengen bei Aenderung der Stromstärke aussprechen. Ich bemühte mich defshalb, vorerst nachzuweisen, dafs eine Oxydation des Wasserstoffs in einer bei voltametrischen Untersuchungen häufig gebrauchten Säure stattfindet, sodann aber, dafs diese Oxydation in gewisser Hinsicht von der Stromstärke abhängig ist, d. h., dafs sie durch eine grofse Vertheilung des Wasserstoffs während der Zersetzung befördert wird. Beide Beweise liefsen sich leicht nach einem ähnlichen Verfahren, wobei sich alle Beobachtungsfehler ausglichen, in wenigen Versuchen mit grofser Schärfe führen.

Zwei Voltameter wurden zu gleicher Zeit in den Strom eingeschaltet; in dem Einen befand sich die bisher angewendete Säure, in dem Andern eine frisch bereitete, von HO_2 freie. Bei einer Ablenkung von 5° wurden in diesem 240^{cc} Wasserstoff entwickelt, in jenem hingegen blofs 234^{cc}. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs die verlorenen 6^{cc} Wasserstoff auf Rechnung der Oxydation durch das HO_2 zu schreiben sind. Bei diesem Versuche wurden die bei allen

früheren angewendeten Platinbleche benutzt. Ein zweiter Versuch wurde bei einer höheren Ablenkung von 13° angestellt und mit Polen, welche aus Platindrähten von 1 Zoll Länge bestanden. In diesem Falle strömte in einer gegebenen Zeit eine verhältnifsmäfsig gröfsere Menge Electricität von jedem Punkte des Pols aus, die Gasentwicklung mufste also in gröfseren Blasen vor sich gehen. Wirklich erhielt ich jetzt in dem ersten Voltameter 229^{cc} Wasserstoff, in dem letzteren 231^{cc}, demnach blofs 2^{cc} mehr. Um hierüber noch mehr Sicherheit zu erhalten, theilte ich meine bisher benutzte Säure und stellte einen ähnlichen Versuch wie vorher an; nur dafs diesesmal die Entwicklung in der Einen Hälfte an einem Platindraht, in der andern Hälfte hingegen an einem Platinblech geschah. Bei einer Stromstärke von 4° wurden hier 225^{cc} Wasserstoff, dort 232^{cc} entwickelt; trotz der gleichen Beschaffenheit der Säure in beiden Voltametern wurden dennoch in dem Einen, vermöge der gröfseren Vertheilung des Wasserstoffs, 7^{cc} mehr oxydirt, als in dem andern.

Es erhält hier auch folgende nicht uninteressante Beobachtung ihre Erklärung. Stellt man in die Röhre, welche sich bei der Electrolyse mit Wasserstoff ganz gefüllt hat, die Polplatte hinein, welche zur Entwicklung des *Sauerstoffs* diente, und zwar so, dafs sie mit ihrer unteren Kante die Säure noch berührt, so bemerkt man nach kurzer Zeit ein Steigen der Säure in der Röhre, die Platte ist bald fast gänzlich von derselben bedeckt; erhebt man dieselbe über den Spiegel, so ergiebt sich wiederum ein Verschwinden des Wasserstoffs. So fand in einem Falle nach 2 Tagen eine Verminderung des Wasserstoffs von 232^{cc} auf 213^{cc} statt; in einem andern Falle schon nach 24 Stunden ein Differenz von 234^{cc} auf 210^{cc}. Es ist nicht zu zweifeln, dafs diefs auf einer Oxydation des Wasserstoffs auf Kosten des in der Flüssigkeit befindlichen HO_2 beruht, welche durch die Gegenwart des

reinen Platins vermittelt wurde. Die Erscheinung wurde nicht beobachtet, wenn man den negativen Pol anwandte, ebensowenig, wenn die mit Wasserstoff gefüllte Röhre in reine Säure getaucht und der Versuch in der vorher beschriebenen Weise eingeleitet wurde.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen ergeben zur Genüge, von wie grofsem Einflufs die Gegenwart des HO_2 in der Zersetzungsflüssigkeit auf die Mengen des entwickelten Wasserstoffs seyn kann.

Ehe nun fernere Versuche angestellt wurden, um zu erkennen, ob bei Anwendung einer stets reinen, von HO_2 freien Säure die Differenzen in den reducirten Wasserstoffvolumen, welche sich in der ersten Versuchsreihe bei Aenderung der Stromstärke ausgesprochen hatten, nunmehr verschwänden, war es noch von Wichtigkeit, zu ermitteln, ob die Gröfse der Pole überhaupt von Einflufs bei der Electrolyse ist. Bei einem schwachen Strom, wie ihn ein einziges Bunsen'sches Element erzeugt, ist bekanntlich eine Gasentwicklung nicht wahrzunehmen, sobald man Platten anwendet. Es kann diefs blofs auf einer Löslichkeit der Gase in der Säure beruhen, denn von kleinen Platindrähten sieht man wirklich Gasbläschen aufsteigen. Es läfst sich vermuthen, dafs unter allen Umständen eine gewisse Menge Wasserstoff von der Säure gelöst wird, was alsdann an deren Oberfläche in die Luft ausdunstet. Ferner wird diese Menge um so gröfser seyn, je mehr Oberfläche das Gas bei seiner Entwicklung der Säure darbietet, mit einem Wort, um so gröfser der Pol ist, an dem es entsteht. Ob jedoch dieser Einflufs auf die Messung von Bedeutung ist, diefs mufste der Versuch entscheiden. Derselbe liefs sich nun ganz in der Weise der früheren mit zwei Voltametern anstellen; beide wurden diefsmal mit vollkommen reiner, frisch bereiteter Säure von 1,3 spec. Gew. gefüllt; in dem Einen entwickelte sich der Wasserstoff an der

bekannten Platinplatte, in dem andern hingegen an einem kleinen Draht. Bei einer Ablenkung von 4° erhielt ich hier 243^{cc} Wasserstoff, dort blofs 240^{cc}. Dieser Versuch, den ich mehrmals mit ungefähr gleichem Erfolg wiederholt habe, ist entscheidend, er führt zu der bestimmten Regel, *dafs der Wasserstoff bei voltametrischen Untersuchungen stets an einem kleinen Pole zu entwickeln ist.* Auch vermeidet man dann alle Strömungen in der Auffangröhre und jeden sichtbaren Verlust, der dabei durch ein Entweichen von Gasbläschen stattfinden könnte.

Zu der folgenden Versuchsreihe wurde eine neue, vollkommen reine Säure von 1,3 spec. Gew. bereitet — (die andere hatte sich bei dem vielen Gebrauche auch sonstig verunreinigt) — und dafür gesorgt, dafs sie nach jedem einzelnen Versuche längere Zeit ausgekocht wurde, um auch die letzte Spur von HO_2 zu entfernen. Diesen Zeitpunkt zu erkennen, wurde zuweilen die Reaction auf Jodkalium angewendet; fast eben so sicher wird man mit einiger Uebung gehen, wenn man während des Kochens auf die Entwicklung der Sauerstoffbläschen achtet. Sowie ein regelmäfsiges Sieden vom Boden des Gefäfses aus beginnt, ist der Procefs beendet; ein Stückchen reines Platin, was man in die Säure wirft, kann dazu beitragen, denselben zu beschleunigen. Meine Säure, von der ich gegen 1 Liter zu den folgenden Versuchen anwandte, war gewöhnlich von HO_2 befreit, wenn ich sie in zwei Bechergläsern eine halbe Stunde lang über Spirituslampen setzte. Das anfängliche spec. Gewicht wieder herzustellen, wurde sie vor dem ersten Versuche gewogen und nach jedem Kochen die fehlende Menge durch destillirtes Wasser ersetzt. Die geringe Menge Schwefelsäure, welche weggegangen war, konnte hierbei vernachlässigt werden. Um die Bedingungen, unter denen die einzelnen Versuche angestellt wurden, für alle Ablenkungen gleich zu machen,

wurden solche Stromstärken gewählt, die sich wie 1 : 2 : 4 verhielten und die Gröfse der Pole in ein gleiches Verhältnifs gesetzt. Es waren diefs einfache Drähte, in Glasröhren eingeschmolzen, deren Längen 11^{mm}, 22^{mm} und 44^{mm} betrugen. In diesem Falle strömte während einer gegebenen Zeit gleichviel Electricität von jedem Punkte der Pole aus, demnach mufste überall die Gasentwicklung gleich intensiv seyn, die Bläschen stets in derselben Gröfse aufsteigen. Aufserdem, dafs bei der Kleinheit der Pole eine mögliche Löslichkeit des Wasserstoffs sehr herabgestimmt war, wurde auch noch der Oxydation hinlänglich vorgebeugt, die von einer Spur zurückgebliebenen HO_2 ausgehen konnte. Jedenfalls konnten bei der Proportionalität der Pole mit der Stromstärke beide genannten Einflüsse nur in gleicher Weise zur Wirksamkeit gelangen; Fehler mufsten sich defshalb heben. Die Temperatur der Säure war hierbei eine mittlere von 20°.

Vierte Versuchsreihe.

α	Z	Ba	t	Beobachtet	Reducirt	Polgröfse
						a.
8°31′	39	334,6	18,7	H. 264 O. 42	42,01 6,69	11^{mm}
8°25′	40	334	18	H. 268 O. 41	42,11 6,44	10^{mm}
8°29′	39	333,3	18,5	H. 264,2 O. 54	42,08 8,6	44^{mm}
8°33′	38	333,1	18,7	H. 258,8 O. 55	41,91 8,91	4^{mm}
						b.
16°30′	20	333,7	18,3	H. 271 O. 55	42,46 8,62	10^{mm}
16°30′	19	333,5	16	H. 253 O. 40	42,23 6,57	20^{mm}
16°44′	19	333,1	18,5	H. 262 O. 53	42,47 8,6	44^{mm}
						c.
30°57′	9	329,2	18,3	H. 254 O. 61	43,16 10,35	20^{mm}
31°	9	327,6	17,7	H. 255,2	43,10	

Die bei gleichen Ablenkungen angestellten Versuche stimmen in hohem Grade unter einander überein; $0^{cc},2$ scheint der äufserste Fehler zu seyn, der aus unsicherer Einstellung oder Ablesung der Nadel, aus Temperatur- und Barometerbeobachtungsfehlern, sowie aus einem ungenauen Ablesen der Gasvolumen entspringt. Es zeigt sich sogleich, dafs die bei den niederen Ablenkungen entwickelten Gasvolumen einen viel höheren Ausdruck gewonnen haben, als in der ersten Versuchsreihe. Das Mittel aus obigen Beobachtungen giebt für:

$\alpha = 8°29'$ den reducirten Werth 42,03
$\alpha = 16°34'$ „ „ „ 42,38
$\alpha = 30°59'$ „ „ „ 43,13.

Die nach obiger Interpolationsformel berechneten wahren Ablenkungen sind aber

8°33' 16°51' 31°54',

denen die fast übereinstimmenden reducirten Gasvolumen 41,69, 41,62 und 41,60 entsprechen.

Es erübrigt jetzt noch, einen Blick auf die Volumina zu werfen, welche in der letzten Tabelle für den Sauerstoff erhalten worden sind. Die in der letzten Spalte angeführte Polgröfse bezieht sich blofs auf dieses Gas; es ergiebt sich eine aufserordentliche Verminderung desselben bei Verkleinerung des Pols. Diefs findet vielleicht in einem ähnlichen Verhalten des Sauerstoffs bei sehr starken Strömen, wie die erste Tabelle zeigt, seine Erklärung. Es scheint nämlich das Ausbleiben desselben oder, wie wir jetzt wohl sagen dürfen, die Bildung von HO_2 nicht sowohl von der absoluten Stromstärke, sondern von der Intensität der Electricität, die aus jedem einzelnen Punkte des Pols strömt, abhängig zu seyn. Durch Verkleinerung des Pols wurden die Bedingungen immer günstiger; um so mehr mufste es auffallen, dafs von einer gewissen Grenze an durch noch weitere Verkürzung des Pols das Volum des entwickelten Sauerstoffs wieder zunahm, d. h.

weniger HO_2 gebildet wurde. Die Anwendung eines einzigen Punktes als positiver Pol führte auf die Erklärung dieser Erscheinung. Ich stellte den Versuch nämlich bei einem ziemlich starken Strom von 12 Elementen an und hierbei bemerkte ich, dafs die Zersetzung von einem lebhaften Zischen, wie bei Berührung des Wassers mit glühenden Metallen, begleitet war und dafs die Nadel der Bussole sich in steter Schwankung befand. Durch den grofsen Widerstand, welchen der Eine Punkt der überströmenden Electricität darbot, wurde derselbe zum Glühen gebracht; eine Folge davon war, dafs die Berührung theilweise gehemmt wurde. Diefs zog eine momentane Unterbrechung des Stroms nach sich, bis sich das Platin hinreichend abgekühlt hatte, um die Säure wieder zu benetzen und die Leitung des Stroms herzustellen, worauf sich denn die Vorgänge erneuerten. Dafs sich unter diesen Umständen weder viel HO_2, noch viel Ozon bilden konnte, ist klar. Ein etwas gröfserer Draht wird, wenn auch nicht mehr zum Glühen gebracht, so doch stark erhitzt und dadurch die Bildung des Hyperoxyds vermindert. Für eine gewisse Ablenkung mufs es endlich eine Polgröfse geben, bei der sich die Bedingungen zur Bildung dieses Körpers am günstigsten herausstellen. Ist diese einmal gefunden, so hat es keine Schwierigkeit, für jede andere Stromstärke die geeignete Polgröfse zu bestimmen. Stromstärke und Polgröfse wachsen nämlich proportional. Meine Versuche ergeben für eine Ablenkung von 8°30′ die günstigste Polgröfse zu 10^{mm} bis 11^{mm}, bei einer Dicke des Drahts von $0^{mm},45$. In diesem Falle ist der Verlust wirklich erstaunlich grofs; er beträgt beiläufig $\frac{2}{3}$ des berechneten Gasvolums und ich glaube — (die Versuche wurden, wie bemerkt, bei einer Temperatur von 20° angestellt) — dafs er bei einer niedrigeren Temperatur noch zu vermehren ist. Vielleicht wäre es so möglich, den Sauerstoff gänzlich zum

Verschwinden zu bringen und das Ozon in reinem Zustand darzustellen. Diefs sind jedoch Untersuchungen, die man nur im Winter anstellen kann, wo eine sehr niedrige Temperatur auf längere Zeit ohne künstliche Mittel zur Verfügung ist.

Der Geruch nach Ozon ist unter den so eben erwähnten günstigsten Bedingungen zur Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds sehr penetrant; doch zeigen die früher gerade nach *dieser* Methode angestellten Versuche, dafs trotzdem seine Quantitäten nur höchst unbedeutend sind.

Auch durch eine gröfsere Concentration der Säure läfst sich die Bildung des Hyperoxyds in hohem Grade befördern, wie sich aus der dritten Versuchsreihe ergab. Indefs hat diefs seine Grenzen. Vergleichende Versuche erwiesen, dafs ein spec. Gew. von 1,4 das günstigste ist zu seiner Erzeugung.

Es wäre wohl die Frage aufzuwerfen, ob die Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds auf electrolytischem Wege in die Praxis eingeführt werden könnte? Ich glaube diefs bejahen zu dürfen. Unter obigen Umständen ergab sich bei einer Stromstärke von 8°30′, wie sie beiläufig drei Bunsen'sche Elemente hervorbringen, bei einer mittleren Temperatur von 20°, in 40 Minuten ein Verlust von 93^{cc} Sauerstoff, oder eine entsprechende Bildung von HO_2. Eine niedrigere Temperatur und eine Concentration der Säure von 1,4 dürfte diesen Verlust auf 100^{cc} steigern. In zwei Stunden sind dann schon 300^{cc} O in HO_2 übergeführt; in einem Tage beträgt die Menge 3600^{cc} Sauerstoff. In Grammen ausgedrückt, sind es $1,4324 \,.\, 3,600 = 5,16$ O. Dieser Sauerstoff hat sich mit HO zu HO_2 vereinigt; es ist somit die Menge O doppelt zu nehmen und das Gewicht von 2 . 3600^{cc} H hinzuzufügen; letzteres macht $0,089 \,.\, 7,200 = 0,64$ Gramm. Demnach $2 \,.\, 5,16 + 0,64 = 10,96$ oder in runder Zahl 11 Gramm Hyperoxyd im Laufe eines Tages.

Indem ich nun zum Schlusse die Resultate meiner Versuche zusammenfasse, so ergiebt sich folgendes :

Die Electrolyse des mit Schwefelsäure verdünnten Wassers ist stets mit einer Bildung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd verknüpft. Ersterer Körper entsteht in so geringen Mengen, dafs der Einflufs, den er auf die voltametrische Messung ausübt, zu übersehen ist. Das Wasserstoffhyperoxyd ist wesentlich die Ursache von dem Ausbleiben des Sauerstoffs während der Zersetzung. Da die Bildung dieses Körpers unter keinen Umständen zu vermeiden ist, so kann die voltametrische Messung des Sauerstoffs keinen Anhalt geben für die Gröfse der Zersetzung. Man darf defshalb in der Regel kein grofses Gewicht darauf legen.

Ferner wirkt das Wasserstoffhyperoxyd in der Weise oxydirend auf den Wasserstoff ein, dafs, so lange es sich in der Säure befindet, die voltametrische Gasbestimmung des Wasserstoffs unsicher wird. Vor jedem Versuch mufs darum die Säure durch Auskochen von der letzten Spur des Wasserstoffhyperoxyds befreit werden.

Die Entwicklung des Wasserstoffs selbst ist an einem nicht allzugrofsen Draht als negativem Pol vorzunehmen, um die Löslichkeit desselben in der Säure auf ein Minimum zurückzuführen und um Strömungen in der Entwicklungsröhre vorzubeugen, welche einen Verlust des Gases nach sich ziehen können.

Bei diesen Vorsichtsmafsregeln ist das Voltameter ein höchst bequemes und zuverlässiges Mefsinstrument starker galvanischer Ströme.

Ueber einen verbesserten Apparat zu Gasanalysen; von Dr. *E. Frankland* und *W. J. Ward.*

(Gelesen vor der Chemical Society zu London.)

Ungeachtet der anerkannten Wichtigkeit der Untersuchung gasförmiger Substanzen hat doch erst seit verhältnifsmäfsig kurzer Zeit dieser Zweig der analytischen Chemie die Beachtung erlangt, die ihm in der That zukommt.

Als Bunsen bei seinen bewundernswürdigen Untersuchungen über die aus den deutschen Hohöfen ausströmenden Gase *) die besten zu jener Zeit bekannten Methoden zur Analyse dieser Gase anwenden wollte, fand er diese Methoden so unvollkommen und ungenau, dafs er die Gasanalyse in ihrem ganzen Umfang nochmals durcharbeiten und auf neue Grundlagen basiren mufste. Er begann mit der Construction der Eudiometer selbst, und indem er den einfachen Weg einschlug, die Längen-Eintheilung der Röhren unabhängig von dem Volum auszuführen und dann erst die Röhren zu calibriren und das wirkliche Volum jeder einzelnen Theilungs-Einheit zu bestimmen — erreichte er einen Grad von Genauigkeit in der Messung der Volume, die Nichts zu wünschen übrig liefs. Er beseitigte dann die Fehlerquellen, welche durch das Einbringen flüssiger Absorptionsmittel in die Röhren verursacht werden, indem er diese Absorptionsmittel im festen Zustand anwandte, in Form von kleinen Kugeln, die an Platin- oder Stahldrähten befestigt sind; auf diese Art bleiben die inneren Wandungen der Eudiometerröhren frei von anhängender Verunreinigung, und die Convexität des Quecksilbers in diesen Röhren bleibt ungeändert. Durch weitere Verbesserungen in der Wahl der anzuwenden-

---

*) Pogg. Ann. XLVI, 193 u. L, 81 u. 673.

den Absorptionsmittel, durch die Bestimmung der Grenzen, innerhalb welcher die Verbrennung bei der Explosion von Gasen auf Zusatz von Wasserstoff oder Sauerstoff vollständig eintritt, und die Beachtung vieler anderer wichtiger Umstände, die auf die Genauigkeit der Messung der Volume von Gasen Einflufs haben, erhob Bunsen diesen Zweig der analytischen Chemie zu einer Vollkommenheit, welche — wie die zahlreichen von Bunsen selbst, von Playfair, Kolbe und andern ausgeführten Untersuchungen bezeugen — kaum noch weitere Verbesserung als möglich oder wünschenswerth erscheinen liefs, so weit es sich um Genauigkeit der Resultate handelt.

Doch war es, um diese von Bunsen eingeführten Methoden mit allem Erfolg anzuwenden, nöthig, einen eignen Raum von nahezu constanter Temperatur fast ausschliefslich zu diesen Untersuchungen zu benutzen, und dafs man eine halbe bis eine ganze Stunde zwischen je zwei Volumbestimmungen verstreichen liefs, damit das in dem Eudiometer enthaltene Gas genau die Temperatur der umgebenden Luft annehme. Von so wenig Einflufs diese Umstände auf die Ausführung nur gelegentlich vorkommender Gasanalysen sind, so sehr machen sie sich geltend, wenn eine grofse Zahl solcher Analysen ununterbrochen auszuführen ist, denn die Opfer an Zeit und die Störung in der Benutzung einer gegebenen Localität werden dann drückend.

Eine Beseitigung dieser Uebelstände verdanken wir Regnault *), welcher die Eudiometer-Röhre in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs einschlofs und so bewirkte, dafs die Ausgleichung der Temperaturen des Gases und der Umgebung desselben in wenigen Secunden vor sich ging; er ge-

*) Vergl. diese Annalen LXXIII, 129. D. R.

wann damit eine bedeutende Ersparnifs an Zeit bei der Gasanalyse und beseitigte die Nothwendigkeit, ein eigenes Zimmer ausschliefslich dieser Art von Untersuchungen zu widmen. Dieser Chemiker hat ferner die verschiedenen Operationen mit Gasgemengen durch eine zweckmäfsige Theilung des Apparats erleichtert, indem er in dem einen Theil desselben die Absorptionen vor sich gehen läfst und den andern zur Messung der Gasvolume benutzt; ferner auch noch dadurch, dafs er die Gase stets mit Wasserdampf gesättigt mifst. Leider werden diese grofsen Vortheile in einem gewissen Grad dadurch beeinträchtigt, dafs ein etwas geringerer Grad von Genauigkeit, als nach der Bunsen'schen Methode, damit erzielt wird; Regnault läfst das Volum des Gases während Einer Analyse constant seyn, und mifst den Druck, welcher dazu nöthig ist, dieses Volum des Gases nach den verschiedenen Operationen, die man damit vornimmt, constant seyn zu lassen, indem er bestimmt, wieviel Millimeter Quecksilberhöhe über oder unter dem Druck der Atmosphäre er beträgt. So wenig sich gegen das Princip dieses Verfahrens einwenden läfst, so hat es doch in der Praxis den Nachtheil, dafs beträchtliche Volumänderungen durch nur kleine Zahlenunterschiede ausgedrückt werden, wenn man diese mit den nach Bunsen's Methode sich ergebenden vergleicht. Diefs ist namentlich der Fall hinsichtlich der ersten Volumbestimmung bei einer Analyse, deren ganz genaue Feststellung meist weit wichtiger ist, als die der späteren Ablesungen.

Um deutlicher zu machen, was wir hier meinen, geben wir die Einzelnheiten einer Bestimmung eines geringen Gehalts an Kohlensäure in einem kleinen Gasvolum nach beiden Methoden:

Nach Bunsen's Methode :

Volum	Volum	Temp.	Diff. der Quecksilberstände	Barometerstand	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 Meter Druck
des angewandten Gases (trocken)	330,2	0° C.	550,4mm	760 mm	69,20
nach der Absorption der Kohlensäure (trocken)	327,8	0° „	549,6 „	760,1 „	69,00.

Nach Regnault's Methode :

	Druck	Temp.	Barometer	Corrig. Druck
Angewendetes Gas (feucht)	— 686,2	0° C.	760,0mm	69,2
Nach d. Absorption der Kohlensäure (feucht)	— 686,5	0° „	760,1 „	69,0.

Procentgehalt an Kohlensäure : 0,28.

Nehmen wir an, die erste Beobachtung nach jeder dieser beiden Methoden sey mit einem Fehler von $\frac{1}{10}$ Millimeter behaftet gewesen, und das Volum des angewendeten Gases sey mithin bei dem Versuch nach Bunsen's Methode zu 330,1 Vol. abgelesen worden, während bei dem Versuch nach Regnault's Methode die Ablesung — 686,3 gewesen wäre. Der Procentgehalt des Gases an Kohlensäure hätte sich dann ergeben :

nach Bunsen's Methode zu 0,260
nach Regnault's Methode zu 0,145.

Der Fehler würde somit bei ersterer nur 0,02 pC., bei letzterer aber nahezu das Siebenfache betragen, und im letzteren Falle könnte sogar der Gehalt an Kohlensäure gänzlich übersehen werden.

Bemüht, diesen Nachtheilen abzuhelfen und zugleich die Vortheile beider Methoden mit einander zu vereinigen, setzten wir uns die folgenden Aufgaben, deren Lösung uns als vorzugsweise wünschenswerth für einen guten Apparat zu Gasanalysen erscheint :

1) Die Bestimmung der Volume von Gasen soll so gemacht werden, dafs sie gänzlich unabhängig von dem Druck und der Temperatur der äufseren Luft ist.

2) Bei den Bestimmungen der Gasvolume soll die Correction für die Tension des Wasserdampfs und für die Veränderungen in dem specifischen Gewicht des Quecksilbers gleich mit einbegriffen seyn.

3) Jede Volumänderung soll durch eine möglichst grofse Zahlendifferenz ausgedrückt seyn.

4) Um die Unannehmlichkeiten und den Zeitverlust durch langwierige Rechnungen, Nachschlagen von Tabellen u. a. zu vermeiden, sollen die unmittelbaren Ablesungen entweder sogleich das wahre Gasvolum corrigirt ergeben, oder doch eine Zahl, aus welcher das wahre Volum sofort durch eine möglichst einfache Rechnung abgeleitet werden kann.

Der Vortheil, welcher durch die Lösung der ersten und der zweiten Aufgabe sich herausstellen würde, ist einleuchtend genug, denn dann liefse sich die Analyse von Gasen ohne ein dazu besonders bestimmtes Zimmer von constanter Temperatur ausführen, und die Genauigkeit der Resultate wäre unabhängig von den Fehlern, mit welcher die Resultate über die Ausdehnung der Gase durch Wärme, die Spannkraft des Wasserdampfs und den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers behaftet seyn mögen. Die Lösung der dritten und der vierten Aufgabe erscheint kaum weniger wichtig, so fern die erstere gröfsere Genauigkeit in den Ablesungen sichert, und die letztere Zeit ersparen läfst und den Beobachter in den Stand setzt, die corrigirten Resultate seiner Versuche in dem Mafse, als diese vorschreiten, gleich zu übersehen — ein Vortheil, der am besten von denen gewürdigt werden kann, welche eine grofse Anzahl von Gasanalysen hinter einander zu machen hatten.

Bei der Construction eines Apparats, welcher den vorhergehenden Aufgaben Genüge leisten soll, diente uns die sinnreiche und äufserst zweckmäfsige Einrichtung von Regnault und Reiset als Ausgangspunkt, und mit diesem letzteren Apparat hat der unserige, obgleich er auf ein anderes Princip basirt ist, doch in seinen mechanischen Vorrichtungen viele Aehnlichkeit.

Unser Instrument, welches Fig. 4 der Tafel abgebildet ist, besteht aus dem dreifüfsigen Gestell *A*, welches wie gewöhnlich mit Stellschrauben versehen ist und die verticale Säule *BB* trägt; an der einen Seite der letztern ist die bewegliche Quecksilberwanne *C* mit Winde und Getrieb *aa* befestigt *), und an der anderen Seite der Glascylinder *DD* mit seinem Inhalt. Dieser Cylinder ist 36 Zoll lang und von 4 Zoll innerem Durchmesser; sein unteres Ende ist in die eiserne Fassung *c* fest eingekittet, deren untere Fläche gegen die als Unterlage dienende Platte *d*, wenn ein Ring von vulkanisirtem Caoutchouk zwischen gelegt ist, vollkommen wasserdicht aufgeschraubt werden kann. Die kreisrunde eiserne Platte *d* ist durch drei Oeffnungen durchbohrt, in welche die Hülsen *eee* eingeschraubt sind, die durch die Platte hindurch mit dem unten befindlichen Stück *EE* communiciren. Dieses letztere ist mit einem doppelt durchbohrten Hahn *f* und einem einfach durchbohrten Hahn *g* versehen, so dafs die in die Hülsen *eee* eingekitteten Röhren unter einander und mit der Ausflufsröhre *h* beliebig in Verbindung gesetzt werden können.

F, *G*, *H* sind drei Glasröhren, welche in die Hülsen *eee* fest eingekittet sind. *F* und *H*, die nur wenig kürzer sind als der äufsere Glascylinder, haben jede 15 bis 20 MM. in-

*) Die Quecksilberwanne, mit Inbegriff ihrer röhrenförmigen Vertiefung *b*, kann zweckmäfsig aus Gutta-Percha angefertigt werden.

neren Durchmesser und werden so nahe als möglich von derselben inneren Weite genommen, um eine Verschiedenheit der Capillarwirkung in ihnen zu vermeiden. Das Rohr *G* ist etwas weiter, und man läfst es so hoch es angeht aus dem Cylinder heraus sich erstrecken. *H* wird genau nach Millimetern eingetheilt und am oberen Ende mit einem kleinen Trichter *i* versehen, dessen engerer Theil mit einem genau eingeschliffenen Glasstöpsel von etwa 2 MM. Durchmesser verschlossen werden kann. Die Röhre *F* endet oben in das Haarröhrchen *k*, welches sorgfältig in die Büchse des kleinen stählernen Hahns *l* eingekittet ist. In die Röhre *F* sind ferner bei *m* zwei Platindrähte eingeschmolzen, um einen electrischen Funken hindurchschlagen lassen zu können. Wenn diese Röhre *F* in die Hülse *e* fest eingekittet ist, wird ihr innerer Raum genau in zehn vollkommen gleiche Theile getheilt, was sich ohne Schwierigkeit in der Art ausführen läfst, dafs man sie zuerst, durch das Zuflufsrohr *G*, bis zu ihrer Vereinigung mit dem Haarröhrchen mit Quecksilber füllt, dann das Quecksilber durch das Abflufsrohr *h* ablaufen läfst bis der höchste Punkt seiner convexen Oberfläche genau bei einem (später als 10. Theilstrich zu bezeichnenden) Strich steht, den man schon vorher so angebracht hat, dafs er genau dem Nullpunkt der Millimeterscale auf der Röhre *H* entspricht; das Gewicht des hier ausgelaufenen Quecksilbers wird genau bestimmt, die Röhre dann wieder wie vorher gefüllt und in 10 gleiche Theile getheilt, indem man je ein Zehntheil der ganzen abgewogenen Quecksilbermenge auslaufen läfst und jedesmal den Stand der höchsten Stelle der convexen Quecksilber-Oberfläche markirt. Wenn man die geeigneten Vorsichtsmafsregeln hinsichtlich der Temperatur u. s. beachtet, läfst sich auf diese Weise eine sehr genaue Eintheilung nach Volum erhalten.

Die Absorptionsröhre *J* ist durch die Klammer *n* gehalten und communicirt mit dem Haarröhrchen *k* mittelst der Hähne und des Verbindungsstücks *l'lp* ganz in derselben Weise, wie diefs bei Regnault's Apparat der Fall ist.

Ist das Instument so weit vollendet, so mufs die Höhe jedes der neun oberen Theilstriche auf der Röhre *F* über dem untersten oder 10. Theilstrich bestimmt werden. Diefs läfst sich innerhalb weniger Minuten sehr genau ausführen, indem man mittelst der Stellschrauben den Röhren des Instruments genau senkrechte Stellung giebt, die Röhre *G* mit Quecksilber füllt, den Hahn *l* und den Verschlufs an dem Trichter *i* öffnet, und den Hahn *f* so stellt, dafs die Röhren *F* und *H* mit dem Zuflufsrohr *G* communiciren. Dreht man nun den Hahn *g* behutsam, so steigt das Quecksilber langsam in den beiden Röhren *F* und *H*; steht der Gipfel seiner convexen Oberfläche genau bei dem neunten Theilstrich auf *F*, so unterbricht man den Zuflufs des Quecksilbers und liest mit Genauigkeit den Stand desselben in *H* ab; da der zehnte Theilstrich auf *F* mit dem Nullpunkt der Scale auf *H* in Einer Horizontalebene liegt, ist offenbar die auf der Theilung von *H* abgelesene Zahl die Höhe des neunten Theilstrichs über diesem Nullpunkt. In gleicher Weise wird für jeden der anderen Theilstriche auf *F* die Höhe desselben über diesen Nullpunkt oder dem zehnten Theilstrich bestimmt.

Ehe man sich des Apparats bedient, füllt man den weiten Cylinder *DD* mit Wasser und die inneren Wandungen der Röhren *F* und *H* werden (durch den Hahn *l* und den verschliefsbaren Trichter *i*) ein für allemal durch die Einbringung weniger Tropfen Wasser in die letzteren mit dieser Flüssigkeit benetzt. Die drei Röhren werden dann unter einander in Verbindung gesetzt, und Quecksilber in *G* eingegossen bis es in dem erweiterten Raum des Trichters *i* steht, welcher letztere dann fest verschlossen wird. Steigt das Quecksilber bis an den Hahn *l*, so wird auch dieser verschlossen. Die

Röhren *F* und *H* sind nun anscheinend ganz mit Quecksilber gefüllt, aber eine dünne, nicht wahrnehmbare Schichte Luft befindet sich noch zwischen dem Quecksilber und dem Glas; diese wird hinweggeschafft, indem man die Röhren *F* und *H* mit der Ausflufsröhre *h* in Verbindung setzt und das Quecksilber ausfliefsen läfst, bis ein luftverdünnter Raum von mehreren Zollen Länge in beiden Röhren entstanden ist; läfst man dann das Instrument in diesem Zustand etwa eine Stunde lang stehen, so geht die ganze eben erwähnte Schichte Luft in den verdünnten Raum über und wird als eine kleine Luftblase sichtbar, wenn man dann wieder Quecksilber aus der Zuflufsröhre *G* in die Röhren *F* und *H* treten läfst. Diese Luftblasen lassen sich durch momentanes Oeffnen des Hahnes *l* und des Stöpselverschlusses bei *i*, während *G* mit Quecksilber gefüllt ist, leicht austreiben. Wird die Absorptionsröhre *J* nun mit Quecksilber gefüllt, und mittelst der Schraubenverbindung bei *l* befestigt, so ist das Instrument für den Gebrauch fertig vorgerichtet.

Wo ein stetiger Zuflufs von Wasser aus einer grofsen Wasserleitung zu Gebote steht, läfst sich die Temperatur des Wassers in dem Cylinder *DD* vollkommen constant erhalten, indem man einen Strom Wasser direct aus der Wasserleitung an dem unteren Ende des Cylinders eintreten und an seinem oberen Ende wieder ausfliefsen läfst. Bei Anwendung dieser Vorrichtung fand der eine von uns bei einer ausgedehnten Reihe von Versuchen, dafs die Temperatur des Wassers in dem Cylinder, welchem das Wasser aus einer Röhre der Wasserleitung zu Manchester zugeführt wurde, während 12 Stunden nur um 0°,02 C. variirte, eine Aenderung, welche selbst bei den genauesten Versuchen kaum eine Correction nöthig macht.

Um die Art und Weise, wie unser Apparat angewendet wird, zu verdeutlichen, wollen wir eine Analyse der atmosphärischen Luft als Beispiel wählen. Nachdem einige Cubikzolle Luft, die von Kohlensäure befreit ist, in die Röhre *J*

gebracht ist, wird diese Luft behufs der Messung in die Röhre *F* übergeführt, indem man die Hähne *l' l* öffnet und die Röhre *F* mit der Ausflufsröhre *h* in Verbindung setzt. Diese Ueberfüllung kann, wenn nöthig, dadurch unterstützt werden, dafs man die Quecksilberwanne *C* hebt. Wenn die Luft sammt einigen nachfolgenden Tropfen Quecksilber vollständig in *F* übergegangen ist, wird der Hahn *l* geschlossen und der Hahn *f* so gedreht, dafs er *F* und *H* mit *h* verbindet. Man läfst Quecksilber auslaufen bis ein verdünnter Raum von 2 bis 3 Zoll Länge in *H* entstanden ist und das Quecksilber in *F* gerade unter einem der Theilstriche steht; der Hahn *f* wird dann gedreht und Quecksilber sehr allmälig von *G* zufliefsen gelassen, bis der höchste Punkt der Quecksilberoberfläche in *F* genau bei einem der Theilstriche auf dieser Röhre einsteht, wir wollen annehmen bei dem sechsten Theilstrich. Dieses Einstellen der Quecksilberoberfläche und die darauf folgenden Ablesungen lassen sich sehr genau vermittelst eines horizontal gerichteten Fernrohrs ausführen, welches in einer Entfernung von etwa 6 Fufs von dem Cylinder aufgestellt und an einer verticalen Säule auf- und ab verschiebbar ist. Die Höhe des Quecksilbers in *H* mufs nun genau ermittelt werden, und wenn von der hier abgelesenen Zahl die Höhe des sechsten Theilstrichs über dem Nullpunkt der Scale auf *H* abgezogen wird, giebt der Rest das wahre Volum des Gases. Um jedoch dieses Volum mit den folgenden Ablesungen, die bei Einstellung des Quecksilbers auf anderen Theilstrichen auf *F* vorgenommen werden, vergleichbar zu machen, wird die so erhaltene Zahl — welche offenbar den dem Gas zukommenden Druck angiebt — darauf reducirt, wie sie sich ergeben würde, wenn das Gas bis zu dem zehnten Theilstrich auf *F* ausgedehnt wäre. Da der Druck eines Gases dem Volum desselben umgekehrt proportional ist, läfst sich diese Reduction sehr einfach ausführen, indem man die unter den obigen

Voraussetzungen erhaltene Zahl mit $\frac{6}{10}$ oder 0,6 multiplicirt; und durchgängig wird jede Bestimmung des Drucks, die für das Einstehen des Quecksilbers auf irgend einen Theilstrich auf *F* vorgenommen wurde, so auf den dem als das normale angenommenen Volum bis zum zehnten Theilstrich entsprechenden reducirt, dafs man erstere Bestimmung mit einem Bruch multiplicirt, dessen Nenner = 10 und dessen Zähler = der Zahl des Theilstrichs ist, für welchen die Bestimmung vorgenommen wurde.

Da die Temperatur während der ganzen Analyse constant erhalten wird, ist keine auf sie bezügliche Correction nöthig. Da der Druck der Atmosphäre vollkommen ausgeschlossen ist und auf die Volume oder Druckhöhen keinen Einflufs ausübt, ist eine Beobachtung des Barometerstands nicht nöthig. Und da die Spannkraft des Wasserdampfs in *F* der in *H* genau das Gleichgewicht hält, so führt auch in dieser Beziehung der Apparat selbst die hierauf bezügliche Correction aus.

Wasserstoffgas wird dann in derselben Weise wie das ursprünglich angewendete Gas in den Apparat gebracht und das Volum nochmals bestimmt, dann der electrische Funke mittelst der Platindrähte bei *m* durch das Gasgemenge schlagen gelassen und die durch die Verpuffung verursachte Volumverminderung bestimmt. Folgendes sind die Einzelresultate einer in dieser Art ausgeführten Luftanalyse:

Volum der angewendeten Luft.

(Das Quecksilber stand in *F* bis zum 5. Theilstrich.)

Beobachtete Quecksilberhöhe in *H*	673,0mm
Höhe des 5. Theilstrichs über dem Nullpunkt . .	383,0 „
Corrigirter Druck des Gases	290,0 „
Druck, reducirt für das Volum bis zum 10. Theilstrich = 290,0 × 0,5 = ...	145,00„

Volum nach dem Zusatz von Wasserstoffgas.

(Das Quecksilber stand in *F* bis zum 6. Theilstrich.)

Beobachtete Quecksilberhöhe in *H*	772,3^{mm}
Höhe des 6. Theilstrichs über dem Nullpunkt . .	304,0 „
Corrigirter Druck des Gases	468,3 „
Druck, reducirt für das Volum bis zum 10. Theilstrich = 468,3 × 0,6 = ...	280,98„

Volum nach der Verpuffung.

(Das Quecksilber stand in *F* bis zum 5. Theilstrich.)

Beobachtete Quecksilberhöhe in *H*	763,3^{mm}
Höhe des 5. Theilstrichs über dem Nullpunkt . .	383,0 „
Corrigirter Druck des Gases	380,3 „
Druck, reducirt für das Volum bis zum 10. Theilstrich = 380,3 × 0,5 = ...	190,15„

Resultate.

Volum der angewendeten Luft	145,00
Volum des darin enthaltenen Sauerstoffs . . .	30,276
Oder :	
Procentgehalt an Stickstoff	79,120
„ „ Sauerstoff	20,880
	100,000.

Um die Genauigkeit der Angaben des beschriebenen Apparats ersehen zu lassen, fügen wir hier die Resultate einer Reihe von Analysen bei, die mit derselben Probe atmosphärischer Luft vorgenommen wurden. Letztere war vorher mittelst Aetzkalis von Kohlensäure befreit worden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Sauerstoff	20,880	20,888	20,883	20,867	20,868	20,876
Stickstoff	79,120	79,112	79,117	79,133	79,132	79,124
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Allantoïn;

von Dr. *H. Limpricht*,
erstem Assistenten am Laboratorium zu Göttingen.

Eine wässerige Lösung des Allantoïns mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht löst eine gewisse Menge desselben auf; es bilden sich dabei vorzugsweise zwei Verbindungen, von welchen die eine, *A*, beim Erkalten der siedend filtrirten Flüssigkeit, die andere, *B*, beim Abdampfen der Mutterlauge sich abscheidet.

A. Die heifse Lösung des Quecksilberoxyds in Allantoïn wird beim Abkühlen milchig, nach 12 Stunden hat sie sich vollständig geklärt, unter Abscheidung eines weifsen Pulvers. Unter dem Mikroscop erscheint es selbst bei 500facher Vergröfserung nicht krystallinisch, sondern aus kleinen Kügelchen bestehend. In Weingeïst und kaltem Wasser ist es unlöslich, in heifsem Wasser löst es sich wenig, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht. Beim Erhitzen schmilzt es und bläht sich auf.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet und dann mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt. Um gleichzeitig das Quecksilber zu bestimmen, verfuhr ich nach der von Nicholson *) angegebenen Methode, nur unterliefs ich das Einschnüren des Rohrs; wie die unten angeführten Analysen zeigen, erhält man auch ohne diese zeitraubende Operation hinreichend genaue Resultate.

Die Analysen wurden mit Substanzen verschiedener Bereitung unternommen.

I. 0,6968 Grm. Substanz lieferten 0,3325 CO_2, 0,095 HO und 0,323 Hg.

---

*) Diese Annalen LXII, 71.

II. 0,7372 Grm. Substanz lieferten 0,3895 CO_2, 0,106 HO und 0,370 Hg.

III. 0,8215 Grm. Substanz lieferten 0,4255 CO_2, 0,1095 HO und 0,421 Hg.

IV. 0,385 Grm. Substanz in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt lieferten 0,229 HgS.

V. 0,493 Grm. Substanz lieferten auf demselben Wege 0,289 HgS.

Nach der Formel 3 $(C_8H_5N_4O_5)$, 5 HgO

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{24}	144	14,51	14,28	14,40	14,12	—	—
H_{15}	15	1,51	1,65	1,59	1,48	—	—
N_{12}	168	16,93	—	—	—	—	—
O_{15}	120	12,09	—	—	—	—	—
5 HgO	545	54,93	54,84	54,19	55,30	55,26	54,57
	992	100,00.					

B. Dampft man die vom eben beschriebenen Körper filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade — über freiem Feuer scheiden sich Quecksilberkügelchen aus — bis auf ein kleines Volumen ein und läfst 24 Stunden stehen, so setzt sich ein durchsichtiger terpentinartiger Körper daraus ab. Nach dem Abgiefsen der darüber stehenden Flüssigkeit läfst er sich in lange Fäden ziehen, zwischen Papier gelegt bleibt dieses fest daran haften, auf einem Uhrglase ausgebreitet und über Schwefelsäure gestellt, verwandelt er sich in eine spröde glasartige Masse, beim Uebergiefsen mit Wasser quillt er auf und wird weifs und pulverig.

Nach den angegebenen Eigenschaften ist es nicht möglich, diesen Körper ohne Anwendung von Wasser vollständig von der Mutterlauge zu befreien, es ist daher auf die Resultate der Analyse kein grofser Werth zu legen. — Die über demselben stehende Flüssigkeit wurde so vollständig wie

möglich abgegossen, der Körper dann über Schwefelsäure und zuletzt bei 60° im Luftbade getrocknet. Setzt man ihn einer höheren Temperatur, selbst noch unter 100° aus, so schwärzt er sich.

0,583 Grm. Substanz lieferten 0,454 CO_2, 0,144 HO und 0,157 Hg.

Nach der Formel 5 $(C_8H_5N_4O_5)$, 3 HgO

		berechnet	gefunden
C_{40}	240	22,39	21,23
H_{25}	25	2,23	2,74
N_{20}	280	26,11	—
O_{25}	200	18,65	—
3 HgO	327	30,50	29,06
	1072	100,00.	

Wie ich schon angeführt habe, verliert diese Verbindung beim Uebergiefsen mit Wasser ihre terpentinartige Beschaffenheit und wird weifs und pulverig, zugleich ändert sich aber auch die Zusammensetzung; es entsteht eine an Quecksilberoxyd reichere Verbindung 3 $(C_8H_5N_4O_5)$, 4 HgO. Auch diese schwärzt sich bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur.

I. 0,455 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0,269 CO_2, 0,072 HO und 0,205 Hg.

II. 0,389 Grm. Substanz, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, lieferten 0,207 HgS.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_{24}	144	16,30	16,12	—
H_{15}	15	1,69	1,75	—
N_{12}	168	19,02	—	—
O_{15}	120	13,69	—	—
4 HgO	436	49,3	48,66	49,6
	883	100,00.		

Ueberläfst man die von der unter A beschriebenen Verbindung filtrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich Krusten ab, die dem blofsen Auge krystallinisch erscheinen, unter dem Mikroscop jedoch keine deutlichen Krystalle erkennen lassen. Es ist mir nicht möglich gewesen, hier bestimmte Verbindungen zu unterscheiden; obgleich ich zahlreiche Analysen dieser Körper gemacht habe, konnte ich doch nicht zwei erhalten, die dieselbe Zusammensetzung zeigten, oder in welchen ein einfaches Verhältnifs zwischen Allantoïn und Quecksilberoxyd statt fand. Im Allgemeinen zeigte sich ein geringerer Gehalt an Quecksilberoxyd, als in den oben angeführten Verbindungen; die Menge desselben fiel bis auf 15 pC. Die Bildung der Körper *A* und *B* hängt dagegen nicht von Zufälligkeiten ab; man erhält dieselben jedesmal, wenn man auf angegebene Weise verfährt.

Eine wässerige Lösung des Allantoïns wird nicht gefällt durch Sublimatlösung, dagegen bringt salpetersaures Quecksilberoxyd auch bei starker Verdünnung einen voluminösen, nicht krystallinischen Niederschlag darin hervor *). Seine Zusammensetzung ist nach dem Trocknen bei 100° 2 ($C_8H_6N_4O_6$), 5 HgO. — Die zu den folgenden Analysen dienenden Substanzen waren von verschiedenen Fällungen.

I. 0,8395 Grm. Substanz lieferten 0,343 CO_2, 0,081 HO und 0,507 Hg.

II. 0,3605 Grm. Substanz lieferten 0,15 CO_2, 0,041 HO und 0,216 Hg.

III. 0,582 Grm. Substanz lieferten 0,241 CO_2, 0,060 HO und 0,345 Hg.

---

*) Versetzt man eine Kochsalzlösung zur Bestimmung des Chlors mittelst salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Allantoïn, statt mit Harnstoff, so erhält man dieselben Resultate wie bei Anwendung des letzteren.

IV. 1,005 Grm. Substanz lieferten mit Natronkalk geglüht 0,1581 NH_3. (Nach Péligot's Methode bestimmt.)

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	11,38	11,14	11,35	11,29	—
H_{10}	10	1,18	1,07	1,03	1,14	—
N_8	112	13,28	—	—	—	12,95
O_{10}	80	9,48	—	—	—	—
5 HgO	545	64,65	65,17	64,66	63,97	—
	843	100,00.				

Das Allantoïn zeigt also ein ähnliches Verhalten gegen Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd, wie der Harnstoff; ob es auch wie dieser verschieden zusammengesetzte Verbindungen mit dem Quecksilberoxyd eingeht, wenn man die Lösungen sehr sauer macht, oder heifs mischt, habe ich wegen Mangels an Allantoïn nicht entscheiden können; die angeführte Verbindung bildet sich immer beim Vermischen einer kalten — einerlei ob verdünnten oder gesättigten — wässerigen Allantoïnlösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd von der Concentration, wie sie zur Bestimmung des Harnstoffs dient*). Man kann diese Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd genau auf dieselbe Weise zur quantitativen Bestimmung des Allantoïns, wie zur Bestimmung des Harnstoffs anwenden. Aus der Zusammensetzung des Niederschlags ergiebt sich, dafs zur Fällung von 100 Milligrm. Allantoïn 172 Milligrm. Quecksilberoxyd erforderlich sind; 10 CC. der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, die 772 Quecksilberoxyd enthalten, werden mithin 448 Milligrm. Allantoïn fällen. Um aber einen deutlich gelben Niederschlag auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu bekommen, ist ein Ueberschufs von Quecksilberoxyd in der Flüssigkeit nöthig,

*) Vergl. diese Annalen LXXXV, 289.

und da man wegen der geringen Löslichkeit des Allantoïns in Wasser immer mit sehr verdünnten Lösungen desselben zu thun hat, so mufs der Ueberschufs des Quecksilberoxyds im Reagens noch bedeutender seyn, als bei der Bestimmung des Harnstoffs. Nach einigen Versuchen werden durch 10 CC. der Quecksilberlösung 360 bis 365 Milligrm. Allantoïn angezeigt, jeder Cubikcentimeter der Quecksilberlösung enthält also einen Ueberschufs von 14,5 Milligrm. Quecksilberoxyd.

Aus der Eigenschaft des Allantoïns, durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt zu werden, ergiebt sich, dafs Liebig's vortreffliche Methode der Harnstoffbestimmung in den Fällen nicht anwendbar seyn würde, in welchen zugleich Allantoïn im Harn vorkommt. Directe Versuche ergaben — wie vorherzusehen war —, dafs Menschenharn, der mit Allantoïn versetzt wurde, jetzt mehr Quecksilberlösung bis zur Erscheinung der gelben Färbung auf Zusatz von kohlensaurem Natron bedurfte, als vorher, und zwar entsprach dieser Mehrbedarf genau der Menge des zugesetzten Allantoïns. So wird man namentlich zur Bestimmung des Harnstoffs im Kalbsharn das salpetersaure Quecksilberoxyd nicht anwenden können, da dieser häufig Allantoïn enthält; gewifs wird letzteres auch in krankhaftem Harne gefunden werden *).

Das Allantoïn verbindet sich aufser mit dem Quecksilberoxyd noch mit einigen andern Metalloxyden. Ich habe diese Verbindungen nicht genauer studirt, da ich diese Untersuchung jedoch nicht weiter zu verfolgen gedenke, will ich die von mir gemachten Beobachtungen hier anfügen.

Kupferoxyd und Allantoïn. — Kupferoxydhydrat wird in der Siedhitze von Allantoïnlösung aufgenommen. Die Flüssig-

*) Professor Städeler fand bei gehinderter Respiration im Hundeharn Allantoïn.

keit besitzt eine blaue Farbe und setzt beim Verdunsten grün gefärbte Krystalle ab, in welchen der Kupferoxydgehalt in zwei Analysen zu 7,23 und 7,36 pC. gefunden wurde. Die Formel 3 ($C_8H_5N_4O_5$), CuO verlangt 8,2 pC. CuO.

Bleioxyd und Allantoïn. — Schon von Lassaigne beobachtet. Aus der Lösung des Bleioxyds in Allantoïn scheiden sich beim Verdunsten Krusten ab; in zwei Analysen wurden nach dem Trocknen bei 100° 52,5 und 52,8 pC. Bleioxyd gefunden. Die Formel 2 ($C_8H_5N_4O_5$), 3 PbO verlangt 52,9 pC. PbO. Beim Uebergiefsen der Verbindung mit Säuren fand ein geringes Aufbrausen statt, die Kohlensäure der Luft scheint also zersetzend einzuwirken.

Zinkoxyd und Allantoïn. — Allantoïn wurde mit Zinkoxyd gekocht. Aus dem Filtrat krystallisirte zuerst Allantoïn, dann blieb eine syrupdicke Mutterlauge, die mit absolutem Alkohol gefällt und ausgewaschen wurde. Der Niederschlag — 0,093 Grm. — bei 100° getrocknet lieferte 36,5 pC. Zinkoxyd. Die Formel $C_8H_5N_4O_5$, 2 ZnO verlangt 35 pC. ZnO.

Kadmiumoxyd und Allantoïn. — Bildet wie die vorige Verbindung eine syrupartige Masse, die auf Zusatz von Weingeist zu einem weifsen, krystallinischen Pulver erstarrt. Die Analyse wies in 0,403 Grm. 28,04 pC. Kadmiumoxyd nach. Die Formel $C_8H_5N_4O_5$, CdO verlangt 30,0 pC. CdO. Selbst in heifsem Wasser ist das durch Weingeist gefällte Pulver nicht vollständig wieder löslich, sondern es bleibt eine an Kadmiumoxyd reichere Verbindung zurück.

Gährung des Allantoïns.

Eine Lösung von Allantoïn, mit Hefe versetzt und bei einer Temperatur von 30° stehen gelassen, war bis zum vierten Tag stark ammoniakalisch geworden und enthielt kein

Allantoïn mehr. Sie enthielt nur Harnstoff und die Ammoniaksalze von Oxalsäure, Kohlensäure und einer als saurer Syrup darstellbaren Säure, die wohl näher untersucht zu werden verdient. *W.*

Ueber den Harnstoff als Maafs des Stoffwechsels; von Prof. *Th. Bischoff* zu Giefsen *).

Niemand zweifelt heut zu Tage wohl daran, dafs wenn wir jemals eine genauere Kenntnifs der Erscheinungen des menschlichen und thierischen Körpers gewinnen sollen, diese von einer Einsicht in den beständigen Wechsel der Materie in demselben ausgehen mufs. Derselbe mufs nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bekannt werden. Wir müssen denselben in *Maafs* und *Gewicht* feststellen können, wenn unsere Kenntnifs davon eine wissenschaftliche seyn soll.

Zur Erreichung dieses Zieles ist schon Vieles geschehen, aber es fehlt noch weit mehr. Namentlich ist dieses auch der Fall rücksichtlich des Wechsels der stickstoffhaltigen Bestandtheile der thierischen Körper, dem wir mit Recht den gröfsten Werth bei den eigentlichen Thätigkeiten derselben zuschreiben. Wir haben die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel in der neueren Zeit weit genauer kennen gelernt, als früher. Ebenso hat man sich sehr viel und erfolgreich mit den stickstoffhaltigen Auswurfsmaterien, namentlich mit dem Harnstoff, beschäftigt. Man zweifelt nicht daran, dafs dieser von jenen abzuleiten ist, aber sowohl über die qualitative als quantitative

*) Uebersicht der Resultate aus der Schrift „der Harnstoff als Maafs des Stoffwechsels", Giefsen, Ricker'sche Buchhandlung, 1853.

Beziehung zwischen beiden herrschen die gröfsten Zweifel. Während Einige den Harnstoff erst als das Endproduct einer Reihe von Veränderungen der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel betrachten, die sich nur in dem lebenden Thierkörper und in den Actionen der Organe desselben entwickeln können, sind Andere der Meinung, dafs sich das Blutalbumin auch unmittelbar im Blute in Harnstoff umwandeln könne. Nach der Ansicht Jener würde man weiter den Harnstoff, abgesehen von einigen anderen unbedeutenderen stickstoffhaltigen Excretionsstoffen, als das quantitative *Maafs* des Umsatzes in den stickstoffhaltigen Organen des Körpers betrachten können, was von unberechenbarer Wichtigkeit für die Erkenntnifs der Actionen derselben wäre; während natürlich davon nach der Ansicht der Anderen keine Rede seyn könnte, da die Menge des Harnstoffs alsdann nur von der zufälligen Menge des Blutalbumins abhängig wäre.

Die bisher angestellten Untersuchungen zur Entscheidung dieser Fragen mufste man bei ruhiger Ueberlegung als durchaus ungenügend erkennen. Denn einer Seits war die quantitative Bestimmung des Harnstoffs von chemischer Seite bisher stets noch eine theils unsichere, theils mühevolle und zeitraubende Operation, die immer nur in verhältnifsmäfsig wenigen Fällen ausgeführt war und ausgeführt werden konnte. Anderer Seits war es dagegen gewifs, dafs auf die Zusammensetzung des Harns und das quantitative Verhältnifs seiner einzelnen Bestandtheile so viele Bedingungen wechselnd einwirken, dafs über die qualitative Bedeutung und quantitative Absonderung eines seiner Bestandtheile nur dann eine richtige Einsicht zn gewinnen ist, wenn die Zahl der Beobachtungen sehr grofs, und die Umstände, unter denen sie angestellt werden, sehr mannigfaltig, aber bestimmt und bekannt sind.

Sollte daher die Beziehung des Harnstoffs zu den Lebensvorgängen genauer erforscht werden, und die Quantität, in welcher er abgesondert wird, das Maafs der Umsetzung der stickstoffhaltigen Körpertheile werden, so mufste eine sichere, leicht und schnell auszuführende Methode der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs entdeckt werden.

Eine solche Methode hat aber Hr. Prof. v. Liebig in der Titrirung des Harns mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber aufgefunden, von welcher er schon früher eine Notiz bekannt gemacht hat, welche aber erst in dem Märzheft dieser Annalen für 1853 vollständig beschrieben ist.

Mit Hülfe dieser Methode, nach welcher man bei einiger Uebung eine Harnstoffbestimmung in einer Viertelstunde ausführen kann, habe ich nicht nur eine grofse Reihe von Untersuchungen über den Harn des Menschen, sondern ganz vorzüglich über den eines Hundes und Kaninchens angestellt. Ich habe die Quantität des Harnstoffs, welche der Hund unter den verschiedensten Umständen der Nahrung bildete, täglich während *eines ganzen Jahres* bestimmt. Dasselbe geschah auch während eines Zeitraums von 5 Monaten mit einem Kaninchen.

Bei dem Menschen habe ich nur die quantitativen Verhältnisse des Harnstoffs unter den gewöhnlichen Lebensverhältnissen, für längere Zeit und bei Personen verschiedenen Geschlechtes und Alters zu ermitteln gesucht, wobei sich allerdings schon erhebliche Abweichungen von den bisherigen Angaben ergaben.

Vorzüglich bei den genannten Thieren habe ich mich aber überzeugt, dafs die Verhältnisse der Bildung und Absonderung des Harnstoffs weit wechselnder und mannigfaltiger sind, als man bisher geglaubt hat, und dafs darauf so viele und wechselnde Umstände einwirken, dafs es wohl noch sehr vieler und genauer Beobachtungen bedürfen wird, bis wir die Gesetze

dieser Absonderung und ihre Bedeutung genauer erkannt haben werden.

Inzwischen ist der Anfang gemacht, und ich glaube wenigstens einige Resultate erhalten zu haben, welche bisher bestandene Zweifel beseitigen, neue Gesichtspunkte eröffnen, und weiteren Beobachtungen zur Grundlage dienen können. Ich rechne dahin Folgende :

1) Der Harnstoff ist zuverlässig unter allen Umständen das Product des Stoffwechsels und der Umsetzung der stickstoffhaltigen Körpertheile. Er entsteht nie aus einer directen Umwandlung des Blutalbumins im Blute und Gefäfssysteme. Nur allein aus dem Leim, wenn derselbe als solcher in das Blut gelangt, was unter den natürlichen Lebensverhältnissen vielleicht nie der Fall ist, bildet sich schon in dem Blute der Harnstoff, und erscheint in diesem Falle nicht als Umsetzungsproduct der festen Körpertheile.

2) Obgleich indessen der Harnstoff auf solche Weise stets erst aus dem Stoffwechsel, in den Organen hervorgeht, so haben dennoch die Nahrungsmittel, ihre Qualität und Quantität, einen weit gröfseren Einflufs auf die Harnstoffbildung und den Stoffwechsel als man bisher meist vermuthen konnte. Allerdings wird der Harnstoff auch bei gänzlichem Mangel aller Nahrungsmittel, beim Hungern, gebildet und ausgeschieden; allein der Stickstoffgehalt der Nahrung übt auf die Quantität einen so grofsen Einflufs aus, dafs, als z. B. der von mir beobachtete Hund in 24 Stunden 4000 Grm. Kuhfleisch ohne Fett und Knochen verzehrt hatte, er in derselben Zeit 190 Grm. Harnstoff ausschied, während dieselbe bei 500 Grm. Kartoffeln und 250 Grm. Fett auf 6 bis 8 Grm. herabsank.

Stickstofffreie Nahrung, z. B. Fett, hat den Einflufs, dafs der Umsatz der stickstoffhaltigen Körpertheile unter allen Umständen beschränkt wird. Zugleich vermindert sich dabei

auch in den meisten Fällen caeteris paribus die Harnstoffmenge, aber nicht immer. Bei Ausschliefsung aller anderen Nahrung und alleinigem Genufs von Fett ist Beides der Fall; der Umsatz und die Harnstoffmenge werden vermindert. Ebenso bei einer gleichzeitigen sehr reichen Fleischnahrung. Bei einer nur eben zur Erhaltung des Körpergewichtes genügenden Fleischnahrung beschränkt das Fett zwar auch den Umsatz, allein die Menge des Harnstoffs nimmt dabei nicht nothwendig ab, sondern sie kann sogar gröfser werden, als diejenige, welche bei derselben Menge Fleisch ohne Fett abgesondert wird, aus einem sogleich weiter mitzutheilendem Grunde.

3) Es hat sich nämlich weiter ergeben, dafs *niemals* die ganze Menge des Stickstoffs der in einer gewissen Zeit umgesetzten Nahrungsmittel oder Körpertheile in dem Harnstoff erscheint, sondern stets ein gewisser und unter Umständen verhältnifsmäfsig beträchtlicher Theil desselben in einer anderen Form aus dem Körper ausgeschieden werden mufs. Dieses ist auch bei dem Hunde der Fall, obgleich der Harn desselben keine Harnsäure und kaum Spuren von anderen stickstoffhaltigen organischen Materien enthält. Ebenso wurden auch durch die Fäces nur sehr geringe Mengen von Stickstoff ausgeschieden, und da dasselbe nach den ausgezeichneten Beobachtungen der Herren R e g n a u l t und R e i s e t auch rücksichtlich der Lungen und Haut der Fall seyn soll, so ist es schwer, sich eine richtige Vorstellung davon zu machen, in welcher Form jener nicht im Harnstoff befindliche Antheil des Stickstoffs der umgesetzten Körpertheile ausgeschieden wird. Am wahrscheinlichsten ist es, dafs dieses Deficit durch eine theilweise Veränderung des Harnstoffs noch in dem Blute oder auch vielleicht in der Harnblase in kohlensaures Ammoniak herbeigeführt wird, welches entweder dennoch durch Haut und Lungen, oder im Harne ausgeschieden wird. So zuverlässig die Beobachtungen der Herren

Regnault und Reiset auch sind, so glaube ich doch, dafs es bisher nicht möglich war, dieselben hinlänglich lange Zeit und unter den nothwendigen Veränderungen der Nahrung anzustellen, um rücksichtlich der Ausscheidung von kohlensaurem Ammoniak durch Haut und Lungen ganz sicher zu seyn. Die Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak in dem Harn wurde wenigstens dann sehr wahrscheinlich, wenn derselbe selbst bei reiner Fleischdiät oder im Hunger schon ganz frisch alkalisch war und bei Zusatz einer Säure schäumte.

Die Quantität des Stickstoffs der umgesetzten Körpertheile, die nicht im Harnstoff erscheint, ist im Ganzen eine auch unter sehr verschiedenen Verhältnissen der Nahrung und des Umsatzes sich ziemlich gleichbleibende. Relativ und selbst absolut am gröfsten war sie bei einer ungenügenden Menge stickstoffhaltiger Nahrung (250 Grm Fleisch). Hier konnte sie über $\frac{1}{3}$ des gesammten umgesetzten Stickstoffs betragen. Bei einer zur Erhaltung des Körpergewichtes genügenden stickstoffhaltigen Nahrung (500 Grm. Fleisch) betrug sie $\frac{1}{8}$. Bei einer sehr reichen und übermäfsigen Fleischdiät war sie selbst absolut kleiner, als in dem vorigen Falle, und verminderte sich daher hier relativ so sehr, dafs sie kaum in Betracht kam. Ich betrachte dieses als den vorzüglichsten Beweis, dafs das *ursprüngliche* Product der Umsetzung der stickstoffhaltigen Körpertheile nur der *Harnstoff* ist, von welchem ein gewisser Antheil noch eine weitere Veränderung, z. B. in kohlensaures Ammoniak, erfährt, der bei wenig Harnstoff verhältnifsmäfsig grofs, bei viel Harnstoff verhältnifsmäfsig klein ist. Das Fett scheint unter Umständen den Einflufs zu äufsern, diese weitere Veränderung des Harnstoffs zu beschränken. Daher rührt es, dafs, obgleich das Fett, wie ich vorher erwähnte, den Umsatz, und daher die Bildung des Harnstoffs im Ganzen beschränkt, dennoch bei Fleisch und Fett die Harnstoffmenge gröfser werden kann, als bei

derselben Menge Fleisch allein, weil eben der Stickstoff der umgesetzten Körpertheile in der Form des Harnstoffs verbleibt. Ich glaube, dafs das Fett diese Wirkung durch seine Beziehung zum Athemprocefs ausübt. Endlich übt auch das Wasser auf dieses Deficit des Stickstoffs im Harnstoff einen Einflufs aus. Es steht nämlich

4) die Wasser- und Harnstoffmenge stets in einem sehr genauen Zusammenhange in dem Harne. Kein Bestandtheil des Harns hat einen so entscheidenden Einflufs auf das spec. Gewicht des Harns, als der Harnstoff. Ein spec. schwerer Harn enthält immer viel Harnstoff; ein spec. leichter Harn ist immer auch arm an Harnstoff. Dennoch hängt die Menge des Harnstoffs, welche im *Ganzen* in einer gewissen Zeit ausgeschieden wird, auf das Genaueste mit der Wassermenge zusammen, und viel Harn führt in derselben Zeit caeteris paribus doch immer mehr Harnstoff aus, als wenig, wenn gleich das spec. Gewicht dabei noch so sehr sinken kann.

Dieser Einflufs des Wassers mag in Mehrerem begründet seyn: in einer Beförderung der Auflösung und Ausziehung des Harnstoffs aus den Organen; vielleicht auch in einer Beförderung der Bildung des Harnstoffs. Ganz gewifs hat aber das Wasser auch insofern einen Einflufs auf die Harnstoffmenge, als von seiner gröfseren und geringeren Menge die Zeit und Schnelligkeit der Entleerung des Harns abhängt. Bei viel Wasser wird der gebildete Harnstoff sehr schnell aus dem Blute und Körper ausgeschieden. Es bleibt nicht viele Zeit zu einer weiteren Veränderung des Harnstoffs übrig, und daher vermehrt sich seine Menge im Harn, während die Menge des nicht in ihm gegebenen Stickstoffs der umgesetzten Körpertheile geringer wird. Hieraus erklärt es sich vorzüglich, wefshalb bei verschiedenen Mengen stickstoffhaltiger Nahrung (von Fleisch), bei wenig, verhältnifsmäfsig und selbst

absolut *viel* Stickstoff im Harnstoff fehlt, bei sehr viel Fleisch dagegen wenig. Denn in ersterem Falle ist die Harnmenge äufserst gering, in mehreren Tagen oft nur wenige CC.; in letzterem dagegen sehr grofs und steigt auf 1200 bis 1500 CC. in 24 Stunden.

Es ist nach Allem Diesem zwar wohl gewifs, dafs man die Menge des unter gewissen Umständen und innerhalb einer gewissen Zeit ausgeschiedenen Harnstoffs, selbst da, wo der Harn keine anderen stickstoffhaltigen organischen Bestandtheile enthält, nicht als das directe Maafs der Umsetzung der stickstoffhaltigen Körpertheile wird betrachten können. Dennoch wird er bei der Beurtheilung desselben immer die wichtigste Rolle spielen, und es wird nur darauf ankommen, die auf seine Bildung und Ausscheidung noch weiter einwirkenden Einflüsse genauer zu erforschen, wozu ich den Anfang gemacht zu haben hoffe.

Ich unterlasse es hier, noch auf mehrere andere interessante Resultate aufmerksam zu machen, die sich bei einer so lange Zeit fortgesetzten genauen und durch Maafs und Gewicht controlirten Beobachtung eines Thieres in allen seinen Functionen ergeben haben; z. B. rücksichtlich der Frage, ob die Galle ein Excret ist; über das Verhältnifs der Ausscheidungen durch Nieren und Koth einer-, und durch Haut und Lungen anderer Seits etc., und begnüge mich in diesen Beziehungen auf die Abhandlung selbst zu verweisen.

Einflufs des Kochsalzes auf die Harnstoffentleerung. Berichtigung und Zusatz;

von *Demselben.*

In meiner Schrift: *„Der Harnstoff als Maafs des Stoffwechsels"*, deren allgemeinere Resultate der vorstehende Aufsatz enthält, habe ich bei der Betrachtung des Einflusses, welchen das Kochsalz auf die Entleerung des Harnstoffes ausübt, auch darauf aufmerksam gemacht, dafs nicht alles genossene Kochsalz durch den Harn wieder ausgeschieden wird. Diese Bemerkung ist zwar richtig, allein das Deficit des Kochsalzes im Harn ist nicht so grofs, als ich S. 114 der genannten Schrift angegeben habe. Denn ich habe dabei irrthümlich einer gesättigten Kochsalzlösung 36 pC. Kochsalz zugeschrieben, anstatt 26 oder genauer 26,47 pC. Die genossenen 400 Grm. Kochsalzlösung enthielten also auch nicht 144 Grm. Kochsalz, sondern nur 105,88 Grm., und da 93,66 Grm. entleert wurden, so fehlen auch nur 12,22 Grm.

Da die Frage nach dem Einflufs des Kochsalzes auf die Bildung und Entleerung des Harnstoffes eine der wichtigeren meiner Untersuchungen war, so habe ich mit dem zweiten zu den mitgetheilten Versuchen benutzten Hunde noch eine Reihe von Versuchen über dieselbe angestellt, deren von der ersten Reihe etwas abweichendes Resultat ich bei dieser Gelegenheit mittheilen will.

Der Hund erhielt, nachdem er vorausgehend 7 Tage lang täglich 1 Pfund Kuhfleisch ohne Knochen und Fett gefressen hatte, wobei er sich an Gewicht gleich geblieben war, während 12 Tagen täglich 1 Pfund Fleisch mit 50 Grm. einer gesättigten Kochsalzlösung. Folgende Tabelle zeigt den Erfolg.

Fleischfütterung mit Kochsalz, nach vorausgegangener Fütterung mit 1 Pfund Kuhfleisch ohne Fett und Knochen. Gewicht des Hundes 32 Pfund 8$\frac{1}{4}$ Loth. Vom 9. bis 21. Mai 1853.

Datum	Gewicht	Nahrung	Wasser	Koth	Harn	Spec. Gewicht des Harns	Proc.-Geh. d. Harns an Kochsalz	Menge d. Kochsalzes in 24 Stunden	Procent-Gehalt an Harnstoff	Menge des Harnstoffs in 24 Stunden	Procent-Gehalt an Harnstoff (nach Ausfällen des Chlors und Silbers)	Menge des Harnstoffs in 24 St. (nach Ausfällen des Chlors und Silbers)
10.	32 Pfd. 14$\frac{1}{4}$ Loth	1 Pfd. Fleisch mit 50 Grm. Kochsalzlösung	750	Keiner	715	1046	1,40	10,01	6,45	46,117	5,80	41,770
11.	32 „ 13$\frac{1}{2}$ „	„	495	„	585	1041,5	2,00	11,10	5,30	29,415	4,80	26,890
12.	32 „ 24$\frac{3}{4}$ „	„	585	„	515	1039	2,10	10,81	5,00	27,750	4,20	21,630
13.	32 „ 27$\frac{1}{2}$ „	„	505	„	580	1041	2,10	12,18	5,00	29,000	4,50	27,100
14.	32 „ 21 „	„	25	98	600	1039,5	2,20	13,20	5,00	30,000	4,40	26,400
15.	33 „ 2$\frac{1}{2}$ „	„	500	Keiner	445	1044	2,30	10,23	6,60	29,370	6,00	26,700
16.	32 „ 26 „	„	240	„	560	1044	2,20	12,32	6,40	35,840	5,80	32,480
17.	32 „ 31 „	„	500	„	450	1042	2,20	9,90	5,00	22,500	4,40	19,800
18.	32 „ 16$\frac{5}{16}$ „	„	275	„	650	1042	2,30	14,95	6,40	41,600	5,50	35,750
19.	32 „ 18$\frac{1}{2}$ „	„	690	„	715	1040	2,40	17,16	5,20	37,180	4,40	33,460
20.	32 „ 31 „	„	325	„	295	1040	2,20	6,49	5,60	14,750	4,20	11,390
21.	32 „ 17$\frac{3}{4}$ „	„	460	106	665	1043,5	2,55	16,65	6,40	42,560	5,60	37,240
		6000 Grm. Fleisch, 600 Grm. Kochsalzlösung	5350	204	6775			145,00		386,082		340,610

Da dieser Hund im Durchschnitt bei 1 Pfund Fleisch täglich allein 22,50 Grm. Harnstoff entleerte, hier aber auf den Tag 28,34 Grm. kommen, so ist der Einflufs des Kochsalzes auf Vermehrung der Harnstoffmenge auch hier erwiesen.

Die verzehrten 6000 Grm. Fleisch enthalten	180,60	Grm.	N
Die entleerten 340,61 Grm. Urin enthalten	159,20	„	„
Es fehlen also	21,40	„	„

welche, da der Hund nicht schwerer wurde, in anderer Form entleert worden seyn müssen. Es kommen aber davon auf den Tag noch nicht ganz 1,8 Grm. N; während bei 1 Pfund Fleisch allein 7,56 Grm. N in dem Harnstoff fehlen.

Da der Hund sich an Gewicht gleich blieb, so kann hier schwerlich, wie ich bei dem ersten Hunde aus seiner constanten Gewichtsabnahme schlofs, die Vermehrung des Harnstoffs von einer vermehrten Umsetzung der stickstoffhaltigen Körpertheile abgeleitet werden, sondern die Ursache liegt auch hier wohl nur in der Erhaltung des Stickstoffs der umgesetzten Körpertheile in der Form des Harnstoffs und Vermeidung seiner Ueberführung in anderweitige Verbindungen, z. B. in kohlensaures Ammoniak. Und der Grund davon kann auch hier wieder in der vermehrten Wasseraufnahme und Abscheidung kaum verkannt werden, da der Hund hier täglich 564 Grm. Urin entleerte, während dessen mittlere Menge bei 1 Pfund Fleisch allein nur 259 Grm. betrug.

Was die Entleerung des Kochsalzes durch den Harn betrifft, so verzehrte der Hund in den 600 Grm. gesättigter Kochsalzlösung 158,82 Grm. Kochsalz. Er entleerte aber 145 Grm. durch den Harn, so dafs also noch 13,82 Grm. fehlen. An den folgenden 4 Tagen, wo er nur 1 Pfund Fleisch allein erhielt, schied er in abnehmenden Quantitäten noch 6,84 Grm. Kochsalz aus, worauf die Menge desselben bis auf die bei 1 Pfund Fleisch allein gewöhnliche gesunken war. Da nun durch das Fleisch immer auch etwas Kochsalz

zugeführt wurde, so tritt im Ganzen auch hier das auffallende Resultat hervor, dafs das eingeführte Kochsalz nicht Alles wieder ausgeführt zu werden scheint, insofern wir das Deficit nicht in dem Kothe suchen wollen, was wenig wahrscheinlich ist. Es scheint also hierdurch eine Zersetzung des Chlornatriums in dem Thierkörper angezeigt zu werden.

Versuche über die Ausscheidung des Harnstoffs;

von *A. G. Siegmund* *).

Der Verfasser hat einige Versuche mit Kaninchen über die Harnstoffmenge angestellt, welche dieselben im Normalzustand und bei Darreichung gewisser scharfer harntreibender Mittel ausscheiden.

Die Kaninchen wurden zuerst mit Kohl (Brassica oleracea) gefüttert, und der Harnstoffgehalt theils der einzelnen Harnportionen, theils gröfserer angesammelter Quantitäten, nach der Liebig'schen Methode ohne Rücksicht auf das Kochsalz bestimmt. Das Resultat war : 1) Die tägliche Harnstoffmenge ist um so geringer, je geringer die Menge der Nahrung. 2) Der procentige Gehalt des Harns an Harnstoff ist um so gröfser, je geringer die Menge der Nahrung. 3) Die Harnstoffmenge ist auch im Verhältnifs zu 1 Grm. Nahrung um so gröfser, je geringer die Menge der Nahrung. Die absolute Menge des Harnstoffs war, als, wie es scheint, das Thier ad libitum zu fressen erhielt, in 24 Stunden 1,599 Grm., der procentige Gehalt wechselte von 0,86 bis 1,70.

---

*) Im Auszug aus dessen Dissertation : De Ureae excretione nonnullis experimentis illustrata. Diss. inaug. Aug. 1853. Berol. 8.

Hierauf erhielt das Thier bei einer Nahrung von 150 und 180 Grm. Kohl täglich mit wechselnden Dosen von Cubeben im Ganzen in 9 Tagen 38 Grm. der letzteren. Die absolute und procentige Harnstoffmenge stieg hierauf höher als jemals früher. In 24 Stunden wurden 2,9 Grm. Harnstoff ausgeschieden und der procentige Gehalt stieg auf 1,78. Auch in Beziehung auf 1 Grm. der Nahrung stieg die Harnstoffmenge. Die Harnmenge nahm relativ zu der Nahrung zwar auch zu, allein doch nicht besonders. Eine Wiederholung des Versuches, wobei das Thier starb, ergab dasselbe Resultat.

Ein zweites Kaninchen, bei welchem die absolute Harnstoffmenge bei Kohlfütterung 3,248 Grm. in 24 Stunden und der Procentgehalt des Urins 1,141 betragen hatte, erhielt Extr. Cantharidum aethereum. Der Effect war derselbe wie bei den Cubeben, die Harnstoffmenge und der procentige Gehalt des Harns an Harnstoff nahmen zu. Jene stieg auf 5,471 Grm. in 24 Stunden, dieser auf 1,621. Auch hier wurde der Versuch mit demselben Resultate wiederholt.

Der Verfasser theilt auch die anderen Erscheinungen, welche die Cubeben und das Cantharidin zur Folge hatten, auch in Betreff der pathologisch-anatomischen Störungen mit, welche wir hier übergehen.

Der Verfasser hat den Körpergewichtsverhältnissen des Thieres während der Versuche keine besonderen Folgen gegeben, obgleich er sie meist bestimmt hat, weil er sie bei der Unsicherheit der Koth- und Harnentleerung für zu unsicher hielt. Dennoch sind die Gewichtsveränderungen bedeutend. Denn das erste Kaninchen kam schon bei der blofsen Kohlfütterung von 1443 Grm. auf 1135 herunter, und als es nach der zweiten Cubebenfütterung starb, wog es nur noch 893 Grm. Auch das zweite Kaninchen sank bei dem Cantharidengebrauch von 1515 Grm. auf 1406.

Künstliche Bildung krystallisirter Mineralien auf nassem Wege;

von Dr. *H. Vohl* *).

Viele in der Natur vorkommende krystallisirte Mineralien sind wir im Stande, ihren chemischen Bestandtheilen nach nachzubilden, jedoch war die Structur bis jetzt noch nicht unserer Willkür unterworfen. Die Hauptbedingung der Krystallisation eines schwer- oder unlöslichen Körpers ist die langsame Ausscheidung bei seiner Bildung, und will man einen solchen Körper krystallisirt darstellen, so mufs man auf diese Bedingung wohl Acht haben.

Um diese langsame Ausscheidung zu bewerkstelligen, hat man verschiedene, mehr oder minder zum Zweck führende Wege eingeschlagen, z. B. Schmelzung, Verdunstung, Auflösung in verschiedenen Lösungsmitteln u. s. w.

Schon seit mehreren Jahren habe ich mich mit der Nachbildung krystallisirter Mineralien befafst, und bin zu manchen interessanten Resultaten gelangt.

Um eine unlösliche Verbindung möglichst langsam aus den bildenden Flüssigkeiten auszuscheiden und dadurch eine Krystallisation hervorzurufen, suchte ich dieselben möglichst genau auf dasselbe spec. Gewicht zu bringen und sie alsdann vorsichtig über einander zu schichten.

Bei diesem Verfahren erhielt ich selten befriedigende Resultate, und zwar aus dem Grunde, weil durch die Erschütterungen, die in einer grofsen Stadt vorkommen, die Flüssigkeiten in eine zitternde Bewegung gerathen und dadurch die Mischungszone sich zu rasch vergröfsert; ferner aber

---

*) Vergl. diese Ann. LXXXVII, 120. D. R.

auch dadurch, dafs der neugebildete ausgeschiedene Körper fast immer ein gröfseres spec. Gewicht hat, als die beiden bildenden Flüssigkeiten, in Folge dessen er zu Boden fällt. Durch dieses Hinabfallen kommt er erstens aus der Bildungszone, kann sich demnach nicht mehr vergröfsern, und zweitens bringt er eine Bewegung hervor, die der Bildung gröfserer Krystalle sehr hinderlich ist.

Diesen Weg verliefs ich defshalb bald und suchte nun die beiden Flüssigkeiten durch eine Zwischenschicht zu trennen, welche das Hinabfallen des neugebildeten Körpers verhinderte und die Mischung der beiden Flüssigkeiten verlangsamte.

Ich gelangte zu meinem Zwecke, wenn ich eine Membrane, poröse Thonplatte, oder ein blofses Blättchen Filtrirpapier anwandte. Der Apparat, den ich anwandte, war höchst einfach und bestand aus einem oben und unten offenen Glascylinder, den ich an einem Ende mit einer der eben erwähnten Substanzen verschlofs; alsdann wurde der Cylinder mit der einen Lösung gefüllt und mit dem verschlossenen Ende in die andere Lösung getaucht. (Je schwerer löslich der sich bildende Körper ist, desto verdünnter müssen die anzuwendenden Lösungen seyn.) Es findet eine äufserst langsame Mischung der beiden Flüssigkeiten Statt, in Folge welcher sich der neue Körper krystallinisch ausscheidet.

Diese Methode ist schon bei vielen Körpern anwendbar. So erhielt ich bei Anwendung der entsprechenden Lösungen: chromsaures Blei-, Wismuth- und Zinkoxyd, kohlensauren Kalk und kohlensaures Bleioxyd, phosphorsauren Kalk und arsen- und phosphorsaure Magnesia-Ammoniak in ziemlich ansehnlichen, vollkommen ausgebildeten Krystallen.

Augenblicklich habe ich eine Mischung von Chlorcalcium und Chlormagnesium mit kohlensaurem Kali in Berüh-

rung; es haben sich auf der Membrane tafelförmige Krystalle gebildet, wahrscheinlich von Bitterspath [Dolomit].

Eine solche Krystallbildung dauert gewöhnlich mehrere Wochen, und da die Lösungen, wenn man gerade nicht Metallsalze hat, durch ihre Verdünnung die Fäulnifs der Membrane nicht zurückhalten, so lege ich dieselben vorher entweder in verdünntes Kreosotwasser, oder in einen schwachen Aufgufs von Gallus.

Die eben angegebene Methode ist jedoch nicht immer und überall anwendbar, indem die Ausscheidung häufig noch zu rasch fortschreitet und man nur höchst kleine Krystalle erhält; defshalb suchte ich einen Apparat zu construiren, der mich in Stand setze, die Ausscheidung nach Belieben zu verzögern.

Die Zeichnung Fig. 5 der Tafel giebt ein Bild von dem Apparate, mit welchem ich sehr gute Resultate erhielt. Derselbe besteht aus zwei Teilen, aus dem Saug- und dem Krystallisationsgefäfs.

A ist das Sauggefäfs, welches mit Salzwasser gefüllt und bei *D* mit einer Membrane verschlossen ist. (Kochsalzwasser nehme ich nur zur Verhütung der Fäulnifs.)

Durch die Röhre *C* ist *A* mit dem Krystallisationsgefäfs *B* verbunden, welches mit der Auflösung eines Bestandtheils des darzustellenden Körpers angefüllt und gerade wie *A* bei *D*, bei *E* vermittelst einer Membrane verschlossen ist. Ueberläfst man so hergerichtet den Apparat sich selbst, so bemerkt man bald, dafs die beiden Membranen bei *D* und *E* nach Innen zu gedrückt, also concav werden und zwar in Folge der Verdunstung durch die beiden Membranen. Wird nun *E* in eine Flüssigkeit getaucht, so wird eine der Verdunstung entsprechende Menge Flüssigkeit durch *E* nach *B* gelangen und war letztere Flüssigkeit eine entsprechende Lösung des andern Bestandtheils des zu bildenden Körpers, eine Ausscheidung in *B* stattfinden. Die Ausscheidung wird demnach

proportional der Verdunstung bei *D* stattfinden. Bemerkt man eine zu rasche Ausscheidung des Körpers, so hat man nur *D* theilweise mit einer Auflösung von Siegellack in Alkohol zu bestreichen, wodurch die Verdunstung sofort vermindert wird. Auf diese Weise ist man im Stande, die Ausscheidung beliebig zu verlangsamen. Aehnlich wie in diesem Apparate ist der Vorgang bei der Ausscheidung der Krystalle von oxalsaurem Kalk in den Pflanzen.

Ich habe eine Menge dieser Apparate in Thätigkeit, um den Schwerspath, Eisenspath, Kupferlasur u. s. w. darzustellen, und werde ich nicht ermangeln, die Resultate sobald als möglich mitzutheilen *).

Ueber das electrolytische Gesetz;

von *H. Buff.*

In den Comptes rendus vom 17. October 1853 hat Herr Leon Foucault eine Abhandlung mitgetheilt, in welcher er die Ansicht vertheidigt, dafs das Faraday'sche Gesetz der festen electrischen Zersetzung kein strenger Ausdruck der Thatsachen sey, dafs vielmehr die zusammengesetzten flüssigen Leiter neben der electrolytischen noch eine zweite ihnen eigenthümliche, von jeder chemischen Zersetzung unabhängige Leitungsfähigkeit besitzen.

---

*) Zu den beiden Gefäfsen *A* und *B* kann man zweckmäfsig zwei Medicingläser von 6 bis 8 Unzen Inhalt nehmen, die Böden derselben absprengen und die Hälse mit einem Glasrohr, welches die entsprechende Biegung hat, verbinden und die Korke mit Siegellack verkitten.

Er giebt zwar zu, dafs die bis jetzt bekannten Erfahrungen über electrische Ströme, welche durch Flüssigkeiten gehen, ohne in diesen eine sichtbare Zersetzung hervorzubringen, nicht entscheidend sind; eben so wenig vermag er aber vergleichenden Versuchen über die in verschiedenen Flüssigkeiten durch electrische Ströme erhaltenen, und diesen Strömen proportionalen Niederschläge, eine genügende Beweiskraft beizumessen. Da er sich insbesondere auf die von mir in diesen Annalen Bd. LXXXV, S. 1 bekannt gemachten Versuche bezieht, so erlaube ich mir, hierüber Nachfolgendes zu erwiedern.

Wenn in Flüssigkeiten aufser dem vom Zersetzungsprocesse abhängigen Strome noch eine zweite eigenthümliche, von der chemischen Zersetzung unabhängige electrische Bewegung eintreten kann, so mufs diese, wenn überhaupt wahrnehmbar, bei der durch schwache Ströme bewirkten Electrolyse am deutlichsten in der Weise hervortreten, dafs bei abnehmender Stromintensität die Quantität der Zersetzung nicht proportional, sondern in etwas gröfserem Verhältnisse sich vermindert.

Aus diesem Grunde habe ich bei der eben erwähnten Arbeit meine Aufmerksamkeit hauptsächlich auf das Verhalten electrischer Ströme von geringer Intensität gerichtet, übrigens innerhalb ziemlich grofser Spielräume der Stromstärken. Es ergab sich aus dieser Untersuchung, dafs innerhalb des Umfangs solcher electrischer Ströme, welche aus einer Silberlösung binnen 100 Stunden nur 27 Milligrammen Silberlösung ausscheiden können, bis zu solchen, die in derselben Zeit 5226 Milligrm. abzusetzen im Stande sind, nichts auf eine Abweichung in der vollkommensten Proportionalität der Zersetzungsmengen zu den Stromstärken hindeutet. Ferner wurde nachgewiesen, dafs auch bei diesen schwachen Strömen die Quantitäten der Zersetzung in verschiedenen Zersetzungszellen,

unabhängig vom Concentrationsgrade der Flüssigkeiten, so wie der Gröfse der eingetauchten Platten oder Drähte, chemisch proportional sind. Die zu den Versuchen benutzten Flüssigkeiten waren : Lösungen von salpetersaurem Silber und von Kupfervitriol, verdünnte Schwefelsäure und Wasser. Hinsichtlich der Wasserzersetzung wurde noch insbesondere dargethan, dafs sie unzweifelhaft selbst bei Strömen erfolgt, deren Stärke einem Silberniederschlag von nur 6,7 Milligrm. in 100 Stunden entspricht.

Es ist unbestreitbar, dafs Erfahrungsgesetze eine strenge Geltung höchstens nur zwischen den Grenzen der angestellten Versuche in Anspruch nehmen können. Es wäre daher immer möglich, dafs noch viel schwächere Ströme, als die von mir angewendeten, durch zersetzbare Flüssigkeiten wandern können, ohne dieselben zu zersetzen. Dagegen spricht jedoch eine Reihe sehr wichtiger Thatsachen, ohne dafs von früheren Erfahrungen, wie Herr Foucault selbst hervorgehoben hat, sich nur eine einzige *dafür* geltend machen läfst. Man weifs längst, dafs die sogenannte Polarisation der in die Zersetzungszelle eingetauchten Platinplatten in nichts anderem besteht, als in einem Absatze eines Theils der Zersetzungsproducte, wodurch das Platin eine Veränderung seiner electromotorischen Kraft, und zwar in entgegengesetztem Sinne der vorher wirksamen electromotorischen Thätigkeit erfährt. Dieser Punkt einmal festgestellt, läfst sich mit Sicherheit behaupten, dafs überall da, wo die eingesenkten Metallplatten polarisirt worden sind, eine chemisch-electrische Zersetzung vorausgegangen seyn mufste. Nun hat man aber noch keinen Strom beobachtet, bei welchem (ohne Anwendung besonderer Vorkehrungen) die Polarisation der Platinplatten ausgeblieben wäre. Selbst die nur unter Beihülfe der empfindlichsten Werkzeuge wahrnehmbaren, durch Muskelcontraction erzeugten Ströme, polarisiren die Platinplatten, so dafs sie durch diese

Gegenwirkung nach kurzer Zeit fast ganz aufgehoben werden, und dafs dann, nachdem die Muskelthätigkeit aufgehört hat, ein Strom in entgegengesetztem Sinne erfolgt. Also auch diese electrischen Ströme, deren Intensität so aufserordentlich gering ist, dafs mehrere unter den geübtesten Experimentatoren dieselben lange Zeit gar nicht wieder auffinden konnten, zersetzen die Flüssigkeit, durch welche sie geleitet werden.

Die Annahme einer Leitung der Electricität durch Flüssigkeiten in ähnlichem Sinne, wie dieselbe in den Metallen vor sich geht, läfst sich daher, wenn man nicht wohlbegründete Thatsachen geradezu abläugnen will, höchstens nur auf solche electrische Ströme oder vielmehr Stromtheile beziehen, welche schwächer sind als alle bisher beobachteten. Aber auch nur auf solche will, wie es scheint, Herr Foucault seine Behauptung angewendet wissen, indem er sagt: „Die eigenthümliche, derjenigen der Metalle ähnliche Leitfähigkeit der Flüssigkeiten sey, wenn auch ohne Zweifel sehr schwach, gleichwohl nicht ganz und gar Null". Die Gründe, welche ihn veranlassen, bei dieser Ansicht zu halten, sind theils rein theoretischer Art, theils aber auch einem Versuche entnommen.

Die ersteren, deren Gewicht mir nicht ganz klar geworden ist, trage ich um so weniger Bedenken unbeachtet zu lassen, als in der neueren Physik Theorieen wohl als Annäherungen zur Wahrheit betrachtet, aber nicht mehr für den unbedingten Ausdruck derselben gehalten, daher nur so lange gebraucht werden, als sie mit wohlbegründeten Thatsachen im Einklange stehen. Ich wende mich defshalb sogleich zu dem Versuche, so wie den damit verknüpften Betrachtungen.

Zwei ganz gleichartige Zink-Platinpaare wurden in verkehrter Ordnung, d. h. je die gleichnamigen Pole mit einander, verbunden, und zwischen die einen oder andern der-

selben ein Galvanometer eingeschaltet. Es ist klar, bemerkt Foucault, dafs unter diesen Umständen, wie man auch die Sache auffassen mag, kein Strom wahrnehmbar werden konnte. Für diejenigen, welche eine besondere Leitfähigkeit der Flüssigkeiten nicht zugeben wollen, war nun zugleich jede electrische Wirksamkeit im Innern der Kette unterbrochen; für diejenigen, welche eine solche Leitfähigkeit annehmen, dauerte eine schwache Wirkung in jedem Paare fort; sie mufste jedoch wegen des Gleichgewichts auf beiden Seiten ohne Einflufs auf die Galvanometernadel bleiben. „Angenommen jetzt", fährt Foucault weiter fort, „die Platten des einen Paares wurden einander genähert, während die des andern unberührt blieben. Nach der einen Hypothese, welche eine besondere Leitfähigkeit verwirft, war hierdurch keine Veranlassung zur Störung des Gleichgewichts gegeben. Wohl aber nach der andern, weil der Leitungswiderstand zu Gunsten des zweiten Paares vermindert wurde; dieses mufste folglich ein Uebergewicht gewinnen; und so zeigte es sich in der That aus der Ablenkung der Nadel".

Ich gestehe, von welchem Gesichtspunkte aus ich das Resultat des hier beschriebenen Versuchs betrachten mochte, dafs es mir unverständlich geblieben ist, wie durch die erwähnte Veränderung in der Stellung der Platten des einen Paares das Gleichgewicht gestört und wie insbesondere hierdurch der Leitungswiderstand zu Gunsten des einen Paares vermindert werden konnte, ohne dafs dieselbe Begünstigung nicht zugleich auch für das andere eintrat.

Da jedoch dieses Resultat von einem so gewandten Experimentator erhalten wurde, und von ihm als wichtigste, wenn nicht einzige Stütze einer theoretischen Vorstellung benutzt worden ist, so habe ich die Mühe nicht gescheut, den Versuch mit aller Sorgfalt zu wiederholen.

Zwei lange Tröge wurden theilweise mit verdünnter Schwefelsäure angefüllt und in jeden derselben zwei poröse Thonzellen gestellt, welche von derselben Flüssigkeit enthielten. In eine Zelle jedes Behälters wurde ein Zinkcylinder getaucht. Die Flüssigkeiten der beiden andern verband man durch ein umgebogenes Platinblech, oder auch nur durch einen Platindraht. Um diese aus zweien, in verkehrter Ordnung aneinandergereihten Paaren gebildete Kette zu schliefsen, verband man die beiden Zinkcylinder entweder direct, oder durch Vermittelung eines sehr langen Multiplicatordrahts, der in mehr als 18000 Windungen eine astatische Nadel umgab. — Bei aller Sorgfalt, welche auf Reinigung des Platins verwendet wurde, hatte man anfangs einen Ausschlag. Das Gleichgewicht stellte sich aber gewöhnlich bald und vollständig her, wenn man die Zinkcylinder durch einen kurzen, dicken Metalldraht in Verbindung setzte.

Nachdem so das Gleichgewicht gebildet und das Galvanometer eingeschaltet war, entfernte ich die eine Zinkzelle von der ihr zugehörigen Platinzelle, und näherte sie dann wieder. Die Nadel blieb unbeweglich in ihrer Ruhelage. Nichts deutete auf einen Strom im einen oder andern Sinne, wie grofs auch die angebrachten Veränderungen im Leitungswiderstande des einen Paares seyn mochten. Zusatz von Flüssigkeit oder Wegnahme aus dem einen Troge blieb ebenfalls ohne allen Erfolg.

Man könnte einwenden, dafs das Galvanometer nicht empfindlich genug war, die schwache electrische Bewegung, welche nach Herrn Foucault's Vorstellungsweise eingetreten seyn sollte, anzuzeigen. Es ist defshalb vielleicht nicht überflüssig, hervorzuheben, dafs dem Instrumente allerdings ein sehr hoher Grad der Empfindlichkeit beigebracht worden war. Wenn das eine Drahtende des Gewindes mit einer aufserhalb des Gebäudes in feuchte Erde versenkten

Bleitafel in Verbindung stand, das andere Ende zu einem Stück Platinblech führt, das man in der Hand hielt, so erfolgte, trotz der unvollkommenen Leitung, die doch nur durch die Fufsbedeckung und den Boden des Zimmers vermittelt werden konnte, ein Ausschlag von 63°.

Es liefs sich hiernach erwarten, dafs die geringste Störung im Gleichgewicht der beiden widersinnig verbundenen Paare alsbald durch eine Ablenkung der Nadel angezeigt werden mufste. Diese Anzeige trat jedoch niemals ein, wenn der Versuch genau in der vorher beschriebenen Weise angestellt wurde, wenn die Metalle, namentlich das Platin, in besondere Zellen eingetaucht waren. Hatte man diese Vorsicht nicht getroffen, stand z. B. die eine oder andere Platinseite im offenen Troge und wurde in diesem die Verschiebung des Zinks vorgenommen, so entstand freilich eine sehr starke Ablenkung in dem Sinne, wie Herr Foucault angiebt. Der Strom, der sie veranlafste, war aber nur durch die unvermeidliche Erschütterung der Flüssigkeit erzeugt worden, wodurch sich diese an dem Platin erhob und noch ungebrauchte Theile der Metallfläche benetzte. Dafs in der That nur auf diesem Grunde die Stromentwicklung beruhte, wird dadurch über jeden Zweifel erhoben, dafs man durch Schütteln der Flüssigkeit in der einen Platinzelle, oder durch Zusatz einer neuen Quantität dieser Flüssigkeit, ganz dasselbe Resultat erreichen konnte, während Entfernung eines Theils der verdünnten Säure aus dieser oder aus einer andern Zelle ohne Einflufs blieb.

Da Herr Foucault von der Nothwendigkeit, die Platinplatten vor den Schwankungen der Flüssigkeit zu schützen, nichts erwähnt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs er diesen, übrigens keineswegs unbekannten Umstand übersehen hatte. Die Resultate, welche er erhielt, wenn auch

an und für sich richtig, verlieren aber dadurch die Bedeutung, die er denselben beizulegen versucht hat.

Ueber die Berechnung der Axenwinkel der zweiaxigen Krystalle;

von *E. Wilde*.

In einer in die Poggendorff'schen Annalen (Bd. LXXX, S. 225) aufgenommenen Abhandlung habe ich nachgewiesen, dafs die von Rudberg berechneten *wahren Axenwinkel* der zweiaxigen Krystalle einer Berichtigung bedürfen. Rudberg hat nämlich seinen Rechnungen die für die Lichtgeschwindigkeit von Fresnel gefundenen Formeln zum Grunde gelegt, diese Formeln aber nicht im Sinne der Undulationstheorie, wie Fresnel es wollte, sondern in dem der Emanationstheorie genommen, und diefs in der Voraussetzung gethan, dafs beide Theorieen zu denselben Resultaten führen müfsten. Dafs dem nicht so ist, die Ergebnisse, die aus beiden hervorgehen, vielmehr verschieden sind, hierauf habe ich in jener Abhandlung zunächst aufmerksam gemacht. Im Sinne der Undulationstheorie habe ich dann die Richtungen, in denen beide Frontebenen der Aetherwellen mit gleicher Geschwindigkeit durch die zweiaxigen Krystalle sich fortpflanzen, als die *wahren Krystallaxen* angesehen, und auf diesem Wege den berechneten Axenwinkel des Arragonits in beinahe vollkommener Uebereinstimmung mit den Messungen erhalten, während sich aus den Rechnungen Rudberg's die bedeutende Differenz von 2° ergiebt. In eben jener Abhandlung habe ich auch noch den Axenwinkel des Topases berechnet, und

denselben zwar in besserem Einklange mit den Beobachtungen, als Rudberg es vermochte, nichtsdestoweniger aber mit einer Differenz von 7° gefunden, wie ich diefs auch nicht anders erwartet hatte, weil die Varietäten dieses Krystalles ganz verschiedene Axenwinkel haben, seiner Bildung also nicht ein allgemeines Gesetz, wie es von der Theorie vorausgesetzt werden mufs, zum Grunde liegt. Die Vergleichung der gemessenen Axenwinkel mit den theoretischen Resultaten, fügte ich in jener Abhandlung hinzu, sey insofern von folgenreicher Bedeutung, als nur auf diesem Wege über die Wahrheit der von Fresnel behaupteten Theorie der doppelten Brechung mit Zuverlässigkeit entschieden werden könne.

Diese meine Abhandlung hat bei Hrn. Zamminer (diese Annalen Bd. LXXVI, S. 121) eine nichts weniger als beifällige Aufnahme gefunden, wie ich jetzt erst aus der letzten trefflichen Arbeit des Hrn. Heufser (Poggend. Annalen Bd. LXXXIX, S. 532) in Zürich ersehe. „Er könne, sagt Hr. Zamminer, in meinen Rechnungen weder eine Berichtigung der Rudberg'schen erkennen, noch sie überhaupt in Harmonie mit der doppelten Strahlenbrechung bringen. Er wolle nicht darauf eingehen, wie die aus der Fresnel'schen Theorie hervorgehenden Formeln in die Sprache der Emanationshypothese zu übersetzen seyen; diefs aber sey offenbar, dafs Rudberg ganz mit Recht die Fresnel'schen Formeln im Sinne der Emanationshypothese genommen habe, *da es doch wohl unter allen Umständen Strahlen sind, was man sieht, und nicht Wellebenen.* Ich (Wilde) hätte schon daraus, dafs ich bei dem Axenwinkel des Topases die Theorie und die Messungen nicht übereinstimmend fand, entnehmen müssen, dafs der von mir eingeschlagene Weg nicht der richtige sey. Am wenigsten dürfte Rudberg der Vorwurf einer unrichtigen Anwendung der Theorie treffen u. s. w. u. s. w."

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs die Einwürfe, die Hr. Zamminer hier macht, nur aus einer ungenauen Auffassung der vorliegenden Sache entstanden sind. Denn da er besonders diefs geltend macht, „dafs es doch wohl unter allen Umständen Strahlen sind, was man sieht, und nicht Wellenebenen“, so scheint er daran nicht gedacht zu haben, dafs man unter der Verbreitung des Lichtes durch Strahlen eben nichts anderes, als seine Verbreitung durch die Frontebenen der Aetherwellen verstehe. Dafs es übrigens weder Strahlen noch Wellebenen sind, was man sieht, dafs wir vielmehr durch die von den Wellebenen im Auge erregte Empfindung nur Gegenstände sehen können, darüber will ich mit Hrn. Zamminer nicht weiter rechten, sondern ihn nur noch daran erinnern, dafs es doch wohl seine Pflicht gewesen wäre, es nicht unerwähnt zu lassen, wie mir nach meiner Ansicht von der Sache beim Arragonit gelungen ist, was den Bemühungen Rudberg's nicht gelingen wollte.

Seit der Veröffentlichung jener meiner Arbeit hat unterdefs Hr. Heufser (aufser der vorhin erwähnten Abhandlung auch noch in Pogg. Ann. Bd. LXXXVII, S. 454), *ganz n Uebereinstimmung mit meiner Ansicht*, die wahren Axenwinkel des Schwerspaths in verschiedenem homogenen Lichte sowohl aus den von ihm selbst mit aller Sorgfalt ermittelten Brechungscoëfficienten, als auch aus den gemessenen *scheinbaren Axenwinkeln* bestimmt, und auch bei diesem Krystalle die Natur und die Theorie in demselben Einklange gefunden, den ich bereits beim Arragonit nachgewiesen hatte. Die Wahrheit meiner Behauptungen ist also hierdurch wohl über jeden Zweifel erhoben worden.

Hr. Heufser hat zwar schon die Güte gehabt, meine Arbeit gegen das Urtheil des Hrn. Zamminer zu vertheidigen (Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 538); da dasselbe aber

schon eine weitere Verbreitung gefunden hat, wie ich aus eben dieser Abhandlung des Hrn. Heufser entnehme, so habe ich es um so mehr für meine Pflicht erachten müssen, auch in denselben Annalen, in denen Hr. Zamminer mich des Irrthums geziehen hat, es zur Sprache zu bringen, dafs ich in der vorliegenden Sache einen Irrthum nicht begangen habe.

Ueber die Bildung von Amarin, Furfurin und einer neuen Base, des Anisins;

von *C. Bertagnini.*

(Briefliche Mittheilung.)

Nach der Beobachtung, dafs sich das Trinitro-Hydrobenzamid durch die blofse Einwirkung der Wärme in Trinitro-Amarin umwandeln läfst, hatte ich die Hoffnung ausgesprochen *), dafs sich auch die anderen Hydramide durch dieses einfache Hülfsmittel in isomere Basen umwandeln lassen. Ich habe in dieser Richtung mit dem Hydrobenzamid, dem Furfuramid und dem Anishydramid Versuche angestellt, und bin zu befriedigenden Resultaten gekommen.

Durch 3- bis 4stündiges Erhitzen des reinen Hydrobenzamids auf 120 bis 130° erhielt ich eine nach dem Erkalten glasartige Masse, die Nichts anderes ist als Amarin. Man löst diese Masse in siedendem Alkohol und fügt einen Ueberschufs von Salzsäure hinzu; weifse Krystalle des salzsauren Salzes bilden sich bald in der Flüssigkeit, und wenn man dieselben

---

*) Diese Annalen LXXIX, 278 f. D. R.

noch einmal umkrystallirt, so erhält man sie vollkommen rein und kann aus ihnen Amarin von grofser Reinheit darstellen. Die Analyse des Salzes führte zu der Formel $C_{42}H_{18}N_2$, HCl.

Ich habe ebenso das Furfuramid in Furfurin umgewandelt, indem ich es eine halbe Stunde lang auf 110 bis 120° erhitzte. Durch Auflösen der so entstehenden braunen Masse in Alkohol und Zusatz von überschüssiger Oxalsäure erhält man ein Salz mit allen Eigenschaften des zweifach-oxalsauren Furfurins, welches, auf die bekannte Art behandelt, reines Furfurin giebt. Die Leichtigkeit, mit welcher das Furfuramid zu Furfurin wird, erlaubt, diese Base direct aus dem Furfurol darzustellen. Man braucht nur in, auf 110 bis 120° erhitztes Furfurol trockenes Ammoniakgas einzuleiten; das Furfurol bräunt sich und nach einer halben bis ganzen Stunde ist es in Furfurin umgewandelt.

Erhitzt man reines Anishydramid in einem Oelbad bis gegen 120°, so schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche, zwei Stunden lang auf 165 bis 170° erhitzt, unter Beibehaltung ihres Aussehens sich vollkommen in eine mit dem Anishydramid isomere Base verwandelt, die ich als *Anisin* bezeichne. Zur Reindarstellung derselben löst man das Product in siedendem Alkohol und setzt Salzsäure zu. Bei dem Erkalten wird die Flüssigkeit zu einer Masse in einander gewirrter Krystalle, die, von der Mutterlauge befreit und mittelst Kali oder Ammoniak zersetzt, die neue Base im freien Zustand geben. Dieselbe krystallisirt in durchsichtigen Prismen, die in siedendem Wasser kaum löslich, in Alkohol löslich und in Aether wenig löslich sind. Die Lösungen dieser Base reagiren stark alkalisch und schmecken bitter. Die Zusammensetzung der Base ist $C_{48}H_{24}N_2O_6$. Mit den Säuren bildet dieselbe krystallisirte Salze von bestimmter Zusammensetzung.

Das salzsaure Salz krystallisirt in weifsen, stark glänzenden Nadeln, die sich in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht lösen. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung $C_{48}H_{24}N_2O_6$, HCl + $2\frac{1}{2}$ HO; bei 100° wird es wasserfrei und $C_{48}H_{24}N_2O_6$, HCl.

Das Platindoppelsalz bildet glänzende Blättchen von blasser Orangefarbe. Es löst sich wenig in Alkohol und seine Zusammensetzung ist $C_{48}H_{24}N_2O_6$, HCl + $PtCl_2$.

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol;

von *S. Cannizzaro.*

(Briefliche Mittheilung.)

Das Oel, welches man durch die Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Bittermandelöl erhält, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$; es ist farblos, specifisch schwerer als Wasser, bricht das Licht stark und siedet bei 204°. Obgleich die Zusammensetzung dieser Substanz der Formel der eigentlichen Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ nicht entspricht, verhält dieselbe sich doch gegen Reagentien wie ein Alkohol, als dessen Aldehyd das reine Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ zu betrachten wäre.

Durch die Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure bei gelinder Wärme wird dieser neue Alkohol zu Benzoylwasserstoff, durch die Einwirkung von Chromsäure zu Benzoësäure. Läfst man den Dampf dieses Alkohols über rothglühenden Platinschwamm streichen, so entsteht ein Oel, welches specifisch leichter ist, als Wasser, vermuthlich $C_{14}H_6$.

Bei dem Einleiten von Chlorwasserstoff in den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol findet Wärmeentwicklung statt und man erhält eine Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten scheidet; die untere ist eine wässerige Lösung von Chlorwasserstoff, die obere ist eine von dem Alkohol der Benzoësäure sich ableitende ätherartige Chlorverbindung $C_{14}H_7Cl$. Letztere ist eine das Licht stark brechende, heftig riechende Flüssigkeit, welche specifisch schwerer ist als Wasser und zwischen 180 und 185° siedet. Durch die Einwirkung von Aetzkali wird diese Verbindung zu Chlorkalium und dem Alkohol der Benzoësäure. Erwärmt man sie mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak im Wasserbad, so wird sie zu Chlorammonium und zu einer Base, welche krystallisirbar ist und bei einer höheren Temperatur schmilzt, als der Schmelzpunkt des Toluidins ist.

Mischt man eine Auflösung des der Benzoësäure entsprechenden Alkohols in Essigsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Essigsäure, so zeigt sich ein oben aufschwimmendes Oel, welches die Essigsäure-Aetherart jenes Alkohols ist, $C_{18}H_{10}O_4$. Diese Verbindung ist farblos, specifisch schwerer als Wasser, siedet bei 210°, riecht sehr angenehm aromatisch, an den Geruch einiger Arten Birnen ennnernd; durch Erwärmen mit Kalilösung zerfällt sie in Essigsäure und den Alkohol der Benzoësäure.

Diese Alkoholart scheint der Typus einer ganzen Klasse neuer Alkohole zu seyn, und ich bin eben mit der vollständigeren Untersuchung derselben beschäftigt.

Apparat zum Graduiren cylindrischer Glasgefäfse;

von *Carl Westhoff* aus Soest.

(Von Prof. Weltzien mitgetheilt.)

In der neuern Zeit werden die volumetrischen Methoden zur Bestimmung des technischen Werthes chemischer Handelsproducte in der Praxis immer mehr eingeführt. Zur Ausführung derartiger Analysen sind aber immer eine gewisse Anzahl graduirter Glasgefäfse nothwendig, deren Anschaffung oft mit Schwierigkeiten verbunden ist und die zuweilen hinsichtlich der Genauigkeit noch manches zu wünschen übrig lassen. Es wird daher nicht unwillkommen seyn, einen Apparat zu kennen, vermittelst dessen sich ein jeder leicht die nöthigen Gefäfse graduiren kann, die bei nur einiger Sorgfalt solchen, wie sie aus der Hand eines geübten Mechanikers hervorgehen, an Eleganz und Genauigkeit nicht nachstehen werden. Ebenso kann man sich mit Leichtigkeit Eudiometerrohre u. s. w. herstellen.

Die Theilung wird mittelst Flufssäure in das Glas geätzt. Als Aetzgrund wählt man sehr zweckmäfsig Kupferstecherfirnifs (2 Theil weifses Wachs, 1 Theil Mastix, $\frac{1}{2}$ Theil Asphalt, $\frac{1}{2}$ venetianischen Terpentin).

Nehmen wir z. B. an, es wäre ein Rohr seiner Capacität nach zu theilen. Dasselbe wird auf gewöhnliche Weise calibrirt, die Scala auf Papier übertragen, das Rohr mit Aetzgrund überzogen und dann mit dem Apparate auf folgende Weise in Verbindung gesetzt.

Die beiden mit den Zapfen Z und $Z_{,}$ (Fig. 6 der Tafel) versehenen Rollen R und $R_{,}$ werden mit den beiden Enden des Rohrs so verbunden, dafs die Axe desselben mit der der Rollen und Zapfen möglichst genau zusammenfällt. Man erreicht diefs leicht durch dünne Holzbrettchen, die eine Oeff-

nung haben, worin die Röhre mit Reibung pafst und die dann concentrisch an die Rollen durch die Stifte *s* und $s_{,}$ befestigt werden. Die Zapfen *z* und $z_{,}$ ruhen in den Lagern *L* und $L_{,}$, die Feder *F* verhindert ein Hin- und Herschieben nach der Längenrichtung des Rohrs, wenn die Zapfen nicht vollständig eingesetzt wären.

Die Röhre ist so eingestellt um ihre Längenaxe frei drehbar; doch hat die Rolle *R* eine Vorrichtung, welche eine nur theilweise Drehung zuläfst, die gröfser oder kleiner, je nach der Stellung des dreiarmigen, um *i* drehbaren Hebels *H* ist.

Um jetzt die Scala auf das Rohr zu übertragen, wird das Papier auf einen hölzernen Schieber vom Querschnitt *O* und 20 bis 25 Millimeter Länge geklebt, der auf einem Lineal vom Querschnitt *u* und ungefähr 1 Meter Länge verschiebbar ist. Der Schieber mit dem Lineal so nahe als möglich, doch ohne dafs er dasselbe berührt, an das zu theilende Glasrohr gerückt, der Schieber auf dem Lineal so geschoben, dafs der Anfangspunkt der Scala mit dem vorher auf dem Rohre bemerkten zusammenfällt. Dann eine Nadelspitze zugleich an das Rohr und auf einen, z. B. den ersten Theilstrich gehalten; eine drehende Bewegung des Rohrs gegen die Nadel erzeugt jetzt einen scharfen Strich in den Aetzgrund des Rohrs, der senkrecht zur Längenaxe desselben ist. Auf diese Weise trägt man die einzelnen Theilstriche nach einander auf das Rohr; man führt hierbei mit der rechten Hand die Nadel und macht mit der linken die hin- und hergehende drehende Bewegung des Rohrs. Je nachdem man einen längeren oder kürzeren Schenkel des Hebels aufstofsen läfst, wird der Theilstrich kürzer oder länger, was in bestimmten Abschnitten geschehen zum bequemen Zählen der einzelnen Grade nöthig ist. Soll das Rohr, wie bei Eudiometern, mit einer von der Capacität unabhängigen, z. B. mit einer Milli-

meterscala versehen werden, so befestigt man eine solche auf den Schieber, und verfährt wie angegeben.

Die Lager und das Lineal kann man leicht durch Stifte in jeder Stellung auf einen Tisch befestigen, doch ist es besser, den ganzen Apparat auf einem besonderen Brette so aufzustellen, dafs ein Lager fest steht und das andere L, wie das Lineal in richtiger Weise in Nuten hin- und hergeschoben werden und in jeder nöthigen Stellung durch Keile befestigt werden können.

In den Aetzgrund des getheilten Rohrs werden nun aus freier Hand die erforderlichen Zahlen und Buchstaben geschrieben und dasselbe dann einige Zeit, etwa 15 bis 20 Minuten, flufssauren Dämpfen ausgesetzt. Man mischt hierzu in einem bleiernen Troge Flufsspathpulver und Schwefelsäure und erwärmt, bis sich reichlich Dämpfe entwickeln, und bringt dann das Rohr in diese. Nachdem man dann dasselbe mit vielem Wasser abgespült, entfernt man den Aetzgrund durch Reiben mit Terpentinöl und Alkohol.

Ueber die Bildung des Stickstoffbenzoyls aus Hippursäure;

von Dr. *Limpricht* und *von Uslar*.

Erhitzt man Hippursäure in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer, so sieht man bei ungefähr 130° die Säure schmelzen, bei 210° zeigt sich im Halse ein geringer Anflug von Benzoësäure und bei 240° geräth die Masse ins Sieden. Die einzigen sich hierbei verflüchtigenden Producte sind Benzoësäure, durch einen fremden Körper schwach roth gefärbt, Spuren von Blausäure und ein liquider Körper, der sich als Stickstoffbenzoyl auswies.

Diese gemengten Producte wurden mit Wasser der Destillation unterworfen, wobei das Stickstoffbenzoyl mit Wasser überging. Zur vollständigen Reinigung wurde es für sich über gebrannten Kalk rectificirt.

Es ist ein klares, stark lichtbrechendes Liquidum; sein Geruch ist dem des Bittermandelöls so ähnlich, dafs wir es im ersten Augenblick für dieses hielten. Sein Siedepunkt war 192°. Dieser und seine Analyse zeigten jedoch, dafs es mit dem von Fehling *) bei der Destillation des benzoësauren Ammoniumoxyds erhaltenen, sogenannten Stickstoffbenzoyl identisch ist. Mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten :

I. 0,4077 Grm. 1,212 Ċ und 0,181 Ḣ.
II. 0,495 „ 1,473 „ „ 0,220 „
III. 0,209 gaben mit Natronkalk geglüht 0,413 Platinsalmiak.

		I.	II.	III.	Fehling im Mittel
14 C	81,58	81,07	81,15	—	81,86
5 H	4,85	4,93	4,96	—	5,05
1 N	13,57	—	—	12,42	13,39.

Da man diesen Körper aus der Hippursäure in ansehnlicher Menge erhält und er im Geruch mit dem Bittermandelöl so grofse Aehnlichkeit hat, so steht zu erwarten, dafs man ihn in der Parfümerie für das letztere anwenden wird, dafs also Kuh- und Pferdeharn für die Parfümerie von Wichtigkeit werden können.

Wird bei der Destillation der Hippursäure die Temperatur von 250° nicht überschritten, so bleibt in der Retorte ein schwarzer, harzartiger Rückstand, der in der Kälte spröde ist, aber schon bei gelindem Erwärmen weich wird; in Wasser ist er kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ueberläfst

*) Diese Annalen XLIX, 91.

man die alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung, so setzt sich nach einiger Zeit eine braunrothe, dickflüssige Masse ab, die nach dem Abgiefsen der darüber stehenden Flüssigkeit fest wird; bei weiterem Verdunsten scheiden sich zugleich mit dem Harze gelb und roth gefärbte Krystalle aus, die sich bei der Untersuchung als Benzoësäure ergaben. — Da es uns auf keine Weise gelang, aus diesem Rückstande aufser Benzoësäure andere, bestimmt characterisirte Körper abzuscheiden, so haben wir für jetzt die nähere Untersuchung desselben aufgegeben.

Die Anwendung von Kupfervitriol zur Conservirung von Thierbälgen;

von Dr. *Wilhelm Wicke.*

Der zweifelhafte Erfolg, welchen die arsenige Säure für den besagten Zweck hat, ist bekannt. Abgesehen davon, dafs sie durch langsame Zersetzung die Zimmerluft vergiftet, wird durch eine Arsenik-Emulsion eigentlich nur die Lederhaut oder streng genommen nur die noch anhaftenden Fett- und Fleischreste vergiftet, während die Epidermis und die Federn einer ungehinderten Zerstörung der Speckkäfer — das Insekt, was am meisten zu fürchten — preis gegeben ist. Früher schon wurde statt der arsenigen Säure Eisenvitriol empfohlen, und in Anwendung gebracht auf die gleich beim Kupfervitriol zu beschreibende Weise. Man hat aber bald einen nachtheiligen Einflufs dieses Mittels darin erkannt, dafs helle, namentlich weifse Federn durch eine Abscheidung von Eisenoxyd einen stark röthlichen Schimmer erhalten. Anders ist diefs mit dem Kupfervitriol. Er kann in einzelnen Fällen aus den Schäften der Federn krystallisiren, ist dann aber leicht mittelst einer Pincette zu zerdrücken und zu entfernen.

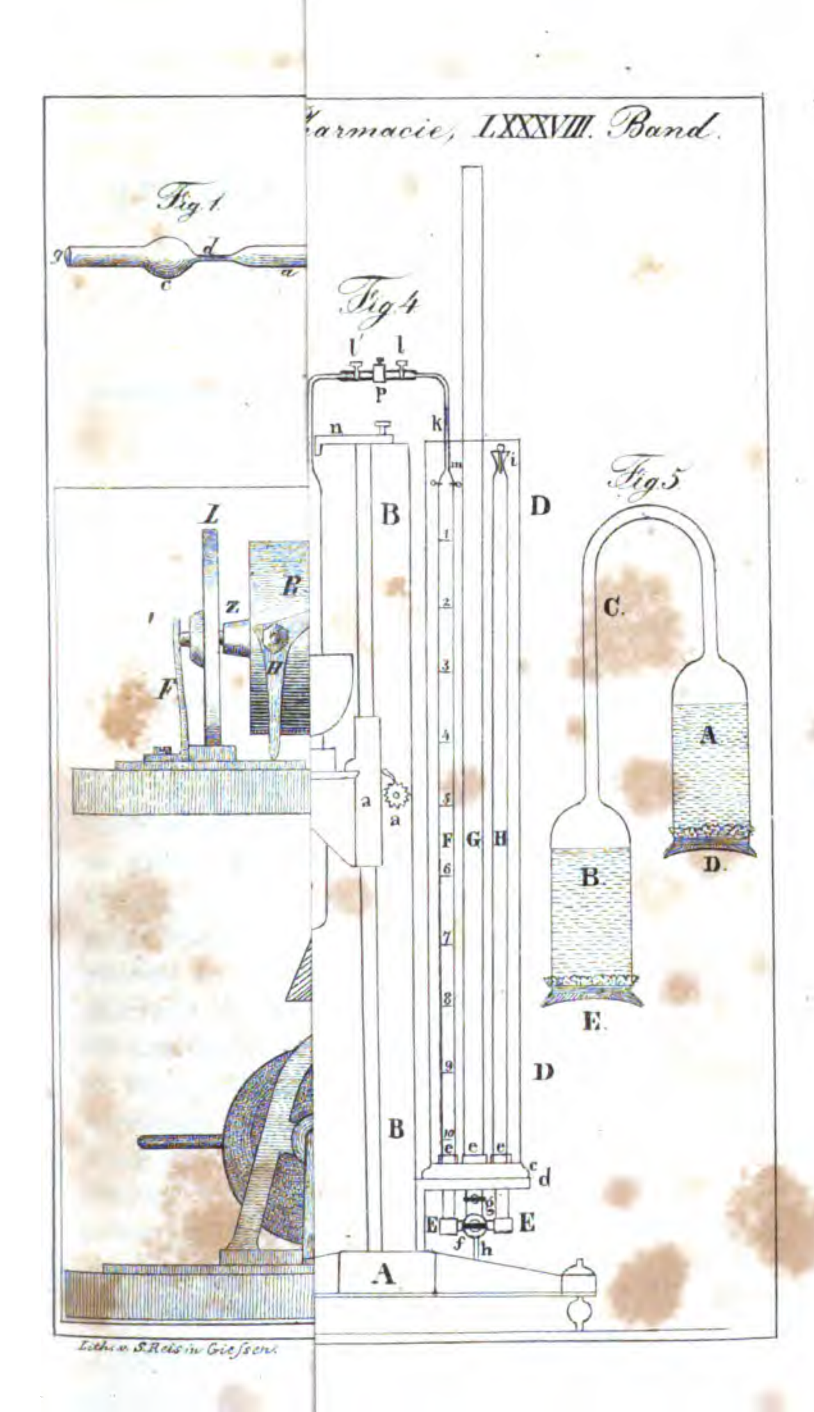
Man wendet den Kupfervitriol in fein gepulvertem Zustande an und reibt den feinen Staub mit Wasser zu einem dicklichen Brei an. Damit wird dann die innere Wand der Haut bestrichen und mit der übrigen Arbeit möglichst rasch fortgefahren, damit das Wasser nicht verdunstet. Liefse man die Masse eintrocknen, so würde die Haut eine unbequeme Härte erlangen und brüchig werden. Die Bälge werden durch und durch mit dem Salze imprägnirt und selbst in die Schäfte der Federn steigt er auf. Namentlich durch ihre Härte widerstehen diese jetzt der Zerstörung, während zugleich das Kupfer für die Thiere ein tödtlich wirkendes Gift ist. — Der Custos des oldenburger Museums, Herr Wiepken, hat diefs Mittel bereits seit mehreren Jahren mit dem besten Erfolge in Anwendung gebracht. Er hat es zweckmäfsig gefunden, dem Kupfervitriol ungefähr die doppelte Menge Alaun zuzusetzen, der durch seine Eigenschaft, mit organischen Geweben unlösliche Verbindungen zu bilden, allerdings von Nutzen seyn mag.

Vorläufige Notiz über den gelben Farbstoff der Quercitronrinde;

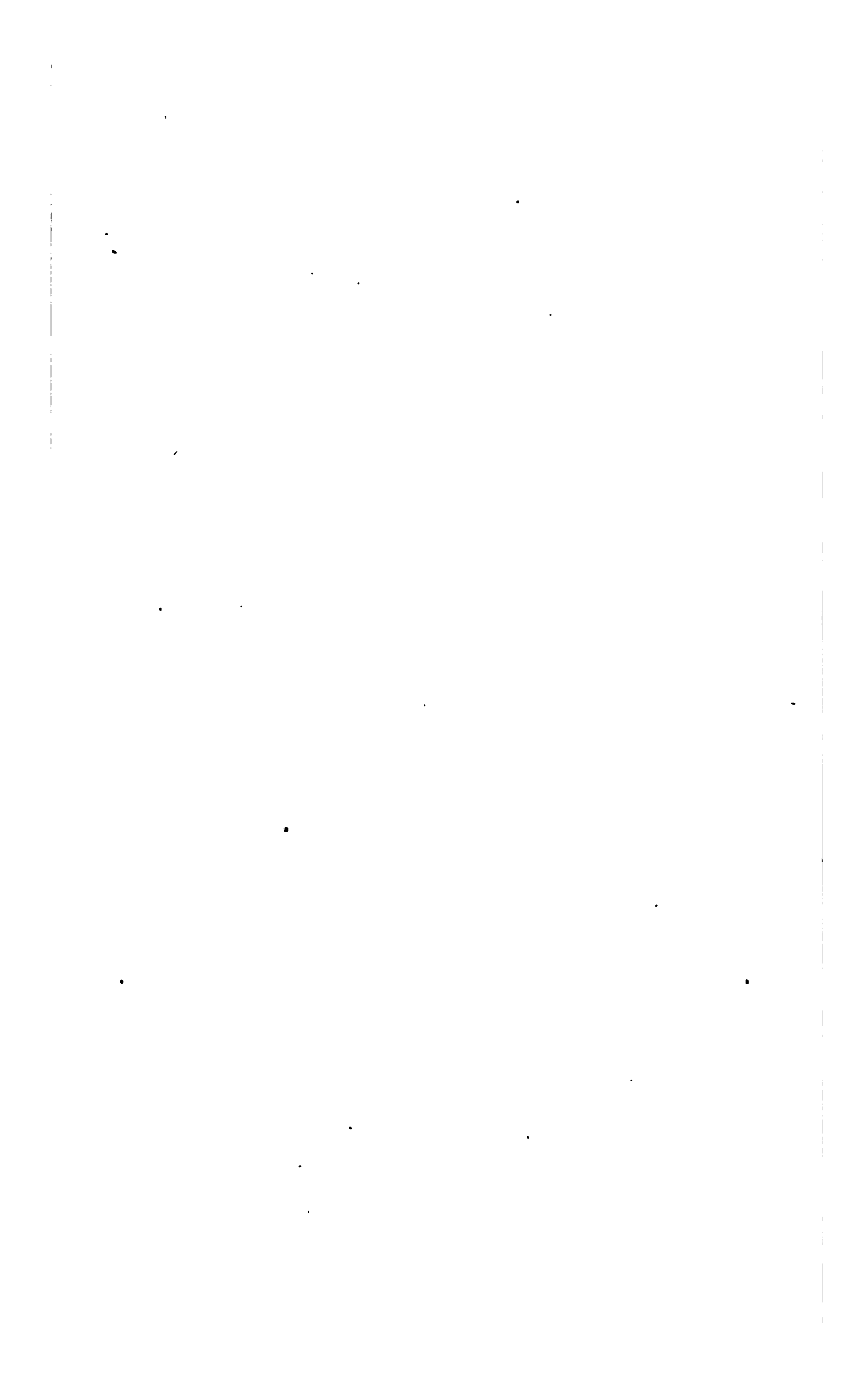
von *L. Rigaud.*

Nach meinen im Laboratorium zu Giefsen angestellten Versuchen gehört der gelbe Farbstoff der Quercitronrinde, der zuerst von Chevreul mit dem Namen Quercitrin belegt, später von Bolley, der die quantitativen Verhältnisse desselben ausmittelte, Quercitronsäure genannt wurde, zu jener Klasse von Körpern, die als gepaarte Verbindungen von Kohlenhydraten zu betrachten sind. Derselbe zerfällt nämlich durch Behandlung mit verdünnten Säuren in einen andern intensiv gelben Körper, den ich, der Analogie wegen, Quercetin genannt habe, und in Zucker. Die Ausmittelung der quantitativen Verhältnisse jener Körper, mit welcher ich noch beschäftigt bin, behalte ich mir vor, in einem der nächsten Hefte dieser Annalen nachfolgen zu lassen.

Ausgegeben den 6. December 1853.



…armacie, LXXXVIII. Band.
Fig. 1.
Fig. 4
Fig. 5
Lith. v. S. Reis in Giessen.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVIII. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1853 in den Annalen erschienenen Abhandlungen.

A. Physik.

Verdichtung von Gasen an starren Körpern.

Jamin und Bertrand *) haben die Verdichtung von Gasen an der Oberfläche starrer Körper untersucht, indem sie diese letzteren in Pulverform in Glasballons füllten, in welche, nachdem sie vorher auf das Sorgfältigste ausgepumpt worden waren, gleiche Gasvolumina nacheinander eingebracht werden konnten. Hätte keine Verdichtung an der Oberfläche der starren Substanzen stattgefunden, so hätte ein mit dem Glasballon in Verbindung stehendes Manometer eine mit den eingefüllten Gasvolumen in gleichem Verhältnifs fortschreitende Zunahme des Druckes anzeigen müssen. Der Druck blieb aber immer hinter diesem Verhältnifs zurück in ähnlicher Weise, wie man diefs bei der Absorption durch poröse Substanzen wahrnimmt; am Wenigsten beim Wasser-

*) Compt. rend. XXXVI, 994.

stoffgas, mehr bei der atmosphärischen Luft, am Meisten bei der Kohlensäure. In den freien Raum des Ballons von 590 Cubikcentim. Gehalt drangen unter dem atmosphärischen Drucke :

Kohlensäure . . .	645 Cubikcentim.
Atmosphärische Luft	602 „
Wasserstoffgas . .	595 „

Diese Zahlen sind übrigens noch zu klein, da es nicht möglich ist, die Leere bis zur wirklichen Wirkungsgrenze der Luftpumpe herzustellen. Am Deutlichsten zeigt sich diefs, wenn man nach dem sorgfältigsten Auspumpen Kohlensäure einfüllt, dann abermals so weit als möglich auspumpt und eine zweite Beobachtungsreihe anstellt. Wenn man in beiden Reihen nacheinander gleiche Volumina einfüllte und nach dem Manometerstande den Raumgehalt des Ballons berechnete, ergaben sich folgende Werthe :

in der ersten Reihe : 721, 636, 629, 627, 622 Cubikcentim.
in der zweiten Reihe : 644, 630, 621, 620, 616 „

Es behielt offenbar die pulverförmige Masse nach der ersten Reihe trotz alles Auspumpens eine beträchtliche Menge Gas zurück.

Jamin und Bertrand beschreiben noch einen Versuch, welcher vor den beschriebenen voraus hat, dafs er leicht anzustellen ist, und die gedachten Absorptionswirkungen auf eine in die Augen springende Weise zeigt. Feiner Staub von zerstofsenem Glase oder von Zinkweifs wird in einem Mörser mit luftfreiem Wasser gemischt und mit der klaren, keine Luftblase enthaltenden Mischung wird ein Glaskolben mit langem Halse bis zu zwei Drittel der Kugel gefüllt. Nach kurzer Zeit hat sich das Pulver zu Boden gesetzt und eine Schichte klaren Wassers schwimmt darauf. Setzt man den Kolben jetzt unter eine Glocke und pumpt aus, so füllt das Wasser die ganze Kugel aus und steigt in den Hals des

Kolbens, ohne dafs eine Luftblase sich zeigt; es sinkt mit einem heftigen Stofse zurück, sobald man den Hahn öffnet und die Luft wieder zutreten läfst. Setzt man aber das Auspumpen so weit als möglich fort, so erscheinen zahlreiche Luftblasen, welche durch den Hals des Kolbens entweichen.

Magnus *) wurde durch die oben erwähnte Arbeit veranlafst, die Resultate von Versuchen zu publiciren, durch welche er die Verdichtung von Gasen an glatten Oberflächen nachgewiesen und selbst die Gröfse des auf der Einheit der Oberfläche verdichteten Gasgewichtes bestimmt hat. Das Verfahren bestand darin, dafs er den Ausdehnungscoëfficient der Gase nach der ihm eigenthümlichen Methode **) bestimmte, indem er das einemal ein Glasgefäfs von 20^{mm} Durchmesser und 250^{mm} Länge, das anderemal ein ähnliches Gefäfs anwendete, worin sich aber 250 Glasstäbe von gleicher Länge und von 1^{mm} Durchmesser befanden. Bringt man die Oberfläche der Glasstäbe und die verringerte Luftmenge im zweiten Falle in Anschlag, so verhielten sich auf gleiche Luftmengen die Oberflächen in beiden Fällen wie 1 : 36.

Die Apparate wurden beide durch den nämlichen Strom von schwefliger Säure gefüllt und die Rechnung gab folgende Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0° und 100° :

ohne Glasstäbe	mit Glasstäben
0,3822	0,3896

Wenn $\frac{1}{n}$ den aliquoten Antheil des bei 0° an den Glasstäben verdichteten Gases bezeichnet, hat man :

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right) 1{,}3822 = 1{,}3896,$$

*) Pogg. Ann. LXXXIX, 604.

**) Pogg. Ann. LV, 1.

also $\frac{1}{n} = 0{,}00535$. Das Gesammtvolum der Luft in der Röhre mit den Glasstäben betrug 29447 Cubikmillimeter, daher der verdichtete Antheil = 0,00535 . 29447 = 157,5 Cubikmillim. Da nun die Oberfläche der Stäbe 196704 Quadratmillimeter grofs war, so kommen auf einen derselben bei 0° Temperatur 0,0008 Cubikmillimeter verdichteter schwefliger Säure, vorausgesetzt, dafs die Gasverdichtung bei 100° verschwindend klein ist.

Eine zweite vergleichende Bestimmung machte Magnus, indem er in das zweite Gefäfs an die Stelle der Glasstäbe 7 Gramm Platinschwamm brachte. Um sicher zu seyn, dafs in dem letzteren bei der Füllung mit schwefliger Säure diese nicht theilweise in Schwefelsäure übergeführt werde, wurden die Röhren zuerst mit Wasserstoffgas gefüllt, während der Platinschwamm mittelst einer Lampe glühend erhalten wurde. Nachdem so alle atmosphärische Luft ausgetrieben war, wurde so lange schweflige Säure durchgeleitet, bis kaustisches Kali dieselbe vollständig absorbirte. Es ergaben sich folgende Ausdehnungscoëfficienten:

	Ohne Platinschwamm	Mit Platinschwamm
Schweflige Säure	0,3832	0,3922

also $\frac{1}{n} = 0{,}0064$; und es waren demnach 510,4 Cubikmillimeter Gas, also von 7 Gramm Platinschwamm mehr als dreimal so viel condensirt, als von den 250 Glasstäben. Jene 7 Gramm nahmen einen Raum von etwa 1,75 Cubikcentimeter ein, und es hatte sonach der Platinschwamm etwa ¼ seines Volums an schwefliger Säure condensirt, während Kohle etwa ihr 65faches Volum verdichtet. Wäre das Henry'sche Gesetz richtig, wonach die Gasverdichtung dem Drucke proportional seyn soll, unter welchem das Gas steht, so würde daraus folgen, dafs die Verschiedenheit der Verdichtung durch

ungleiche starre Körper nur auf einer Ungleichheit ihrer Oberfläche beruhe, und die Oberfläche des Platinschwammes müfste etwa 195 mal kleiner seyn, als die eines gleichen Volums Kohle. Magnus hat sich übrigens überzeugt, dafs das Henry'sche Gesetz in seiner Anwendung auf die Absorption von Kohlensäure durch Wasser nicht vollkommen genau ist, und der genannte Forscher verspricht den ausführlichen Beweis zu liefern, dafs die Absorption wenigstens zum Theil auf einer Anziehung chemischer Art zwischen den Theilchen der starren Substanz und den Gasmolecülen beruhe, sowie er auch die Absorption anderer Gase als der schwefligen Säure unter den oben beschriebenen Umständen zu studiren gesonnen ist.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

J. Thomsen *) hat die Grundzüge eines thermochemischen Systems entwickelt, indem er von den Grundsätzen ausgeht, 1) dafs die Intensität der chemischen Kraft in demselben Körper bei unveränderter Temperatur dieselbe ist, und 2) dafs die ganze durch eine chemische Wirkung erzeugte Wärmemenge ein Mafs für die bei dem Procefs entbundene chemische Kraft ist.

Die volle chemische Kraft eines Stoffes, gleichbedeutend mit der ganzen Fähigkeit Wärme zu entwickeln, nennt Thomsen das thermodyname Aequivalent des Stoffes; isodynam oder heterodynam heifsen Körper, je nachdem sie gleiches oder ungleiches thermodynames Aequivalent haben. Endlich werden die Vorgänge der Wärmeentwickelung und Wärmeabsorption mit dem gemeinschaftlichen Namen Wärme-

*) Pogg. Ann. LXXXVIII, 349.

tönung bezeichnet. Wir halten es nicht für geeignet, hier die symbolischen Bezeichnungen anzuführen, mit deren Hülfe Thomsen die einzelnen über Verbindungs- und Zersetzungswärme gefundenen Sätze in Gleichungen darstellt und ihre gegenseitige Abhängigkeit nachweist. Wir wollen aber die Sätze selbst hier der Reihe nach folgen lassen, da sie eine zweckmäfsige Uebersicht des dermaligen Standes unseres Wissens über die gedachte Materie bieten.

Die Wärmetönung bei der Zerlegung einer Verbindung ist gleich, aber entgegengesetzt, derjenigen, welche bei der Bildung der Verbindung entsteht. — Ist die Summe der thermodynamen Aequivalente der Bestandtheile gröfser, als das thermodyname Aequivalent der Verbindung, so ist die Bildung der Verbindung von einer Wärmeentwickelung begleitet, im entgegengesetzten Falle tritt eine Absorption von Wärme ein. Die resultirende Wärme ist aber stets dieselbe, man mag die Verbindung successive oder auf einmal aus ihren Bestandtheilen bilden. — Der Unterschied zwischen der Wärmetönung bei der Bildung zweier isodynamen Verbindungen von ähnlicher chemischer Formel ist gleich dem Unterschied der thermodynamen Aequivalente derjenigen Bestandtheile, durch welche die chemische Verschiedenheit beider Verbindungen bedingt ist.

Indem Thomsen von der Hypothese ausgeht, dafs die neutralen Salze der meisten Säuren, die Chlorverbindungen u. s. w., jede Klasse für sich genommen, isodyname Verbindungen enthalten, gelangt er zu den folgenden, zum Theil auf experimentellem Wege schon bestätigten Sätzen : Die Wärmeentwickelung bei Verdrängung einer Basis durch die andere in neutralen Verbindungen, ist unabhängig von der Säure, also stets dieselbe, wenn nur die Basen die nämlichen sind. Wenn ein Metall ein anderes aus neutralen Lösungen scheidet, so ist die Wärmeentwickelung unabhängig vom

Lösungsmittel, also stets dieselbe, wenn nur die Metalle die nämlichen sind. — Wenn eine Säure eine andere aus neutralen Verbindungen scheidet, so ist die Wärmetönung unabhängig von den Basen, also stets dieselbe, wenn nur die Säuren die nämlichen sind. — Die Wärmeentwickelung bei Bildung einer in Wasser gelösten Chlorverbindung ist stets um ein Bestimmtes gröfser, als die bei der Bildung der entsprechenden Jod- oder Bromverbindung entwickelte Wärme. — Wenn zwei Verbindungen sich zu zwei anderen, mit den ersteren paarweise isodynamen Verbindungen zersetzen (und diefs ist z. B. der Fall, wenn zwei neutrale Salze sich in wässerigen Lösungen zersetzen), so findet keine Wärmetönung statt, wofern alle Verbindungen gelöst bleiben. — Bildet sich dagegen ein Niederschlag, so tritt eine Wärmetönung ein und sie ist numerisch gleich, aber entgegengesetzt der latenten Lösungswärme der Verbindung. — Durch doppelte Zersetzungen kann man also die latente Lösungswärme der in Wasser unlöslichen Salze etc. bestimmen.

In einem zweiten Abschnitt seiner Arbeit theilt Thomsen eine Reihe experimenteller Bestimmungen der Wärmemengen mit, welche bei der Mischung von Säurehydraten und Oxyden mit Wasser entbunden werden. Die Hydrate wurden mit einer grofsen Menge Wasser, im Durchschnitt mit 500 Aequivalenten (zwischen 1000 und 2000 Grammen) Wasser gemischt. Das Wasser war in einem durch dreifache Wände gegen das Einsickern der Luftwärme geschützten Calorimeter; die Hydrate befanden sich vor der Mischung in kleinen Glasfläschchen, in welchen sie constant auf einer solchen Temperatur erhalten wurden, dafs nach der Mischung die Temperatur des Wassers derjenigen des Hydrats gleich wurde. Dadurch fiel die specifische Wärme des Hydrats aus der Rechnung. Die Temperatursteigerung des Wassers betrug selten über 1° C., der Unterschied in der Temperatur

der Luft und der Flüssigkeiten selten mehr als 0°,5 C. Die Resultate sind, die Wärmemengen auf 1 Aequivalent der Säure berechnet, die folgenden :

1. Schwefelsäurehydrate.

$SO_3 + HO$ mit viel Wasser	1078	im Mittel aus 6	Versuchen
$SO_3 + 2\,HO$ „ „ „	678	„ „ „ 4	„
$SO_3 + 4\,HO$ „ „ „	393	„ „ „ 3	„
$SO_3 + 6\,HO$ „ „ „	280	„ „ „ 4	„

Durch Abziehen der drei letzten Werthe von dem ersteren lassen sich folgende Wärmemengen berechnen, welche, wie man sieht, mit den von Favre und Silbermann für dieselben Fälle direct gefundenen Werthen übereinstimmen :

	nach Thomsen	nach Favre u. Silbermann
$SO_3 + HO$ mit HO	400	396
$SO_3 + HO$ mit 3 HO	685	685
$SO_3 + HO$ mit 5 HO	798	800

2. Salpetersäurehydrate.

				nach Hefs
$NO_5 + HO$ mit viel Wasser	945	im Mittel aus 4	Versuchen.	969
$NO_5 + 1{,}843\,HO$ „ „ „	710	„ „ „ 7	„	
$NO_5 + 3\,HO$ „ „ „	511	„ „ „ 4	„	571
$NO_5 + 4\,HO$ „ „ „	470	„ „ „ 4	„	493
$NO_5 + 4{,}18\,HO$ „ „ „	433	„ „ „ 4	„	
$NO_5 + 5\,HO$ „ „ „	339	„ „ „ 8	„	366
$NO_5 + 6\,HO$ „ „ „	273	„ „ „ 3	„	284
$NO_5 + 8\,HO$ „ „ „	174	„ „ „ 3	„	186
$NO_5 + 10\,HO$ „ „ „	119	„ „ „ 3	„	

Zur Vergleichung sind die Resultate der älteren Versuche von Hefs ebenfalls beigesetzt.

3. Phosphorsäure.

$PO_5 + 3\,HO$ mit viel Wasser	690	im Mittel aus 5	Versuchen
$PO_5 + 5\,HO$ „ „ „	441	„ „ „ 5	„
$PO_5 + 7\,HO$ „ „ „	337	„ „ „ 5	„
$PO_5 + 9\,HO$ „ „ „	259	„ „ „ 5	„
$PO_5 + 11\,HO$ „ „ „	193	aus einem Versuch.	

Bei der Mengung von wasserfreier Phosphorsäure mit Wasser fand Thomsen im Mittel aus 4 Versuchen 2800 Wärmeeinheiten. Er hält diesen Werth jedoch für zu klein, da die Säure eine nicht unbedeutende Menge rothen Phosphor enthielt.

4. Phosphorige Säure.

$PO_3 + 3\,HO$	mit viel Wasser	466	im Mittel aus	3 Versuchen
$PO_3 + 6\,HO$	„ „ „	304	„ „ „	2 „

5. Essigsäure.

$\bar{A} + 2{,}78\,HO$	mit viel Wasser	69	im Mittel aus	2 Versuchen
$\bar{A} + 3{,}46\,HO$	„ „ „	61	„ „ „	2 „

Weinsäure gab gar keine Wärmewirkung bei Untersuchung einer concentrirten Lösung, welche sieben Aequivalente Wasser enthielt.

6. Kalihydrat.

$KO + 6\,HO$	mit viel Wasser	369	im Mittel aus	2 Versuchen
$KO + 8\,HO$	„ „ „	251	„ „ „	2 „
$KO + 10\,HO$	„ „ „	153	„ „ „	2 „
$KO + 12\,HO$	„ „ „	116	„ „ „	2 „

7. Natronhydrat.

$NaO + 6\,HO$	mit viel Wasser	489	im Mittel aus	2 Versuchen
$NaO + 8\,HO$	„ „ „	261	„ „ „	4 „
$NaO + 10\,HO$	„ „ „	130	„ „ „	4 „
$NaO + 12\,HO$	„ „ „	58	„ „ „	4 „

Als allgemeines Resultat ergiebt sich, dafs die Wärmemenge, welche ein Hydrat bei Mischung mit Wasser entwickelt, sowohl von der Natur des Radicals, als von der Wassermenge, welche das Hydrat bereits enthält und von der, welche noch hinzukommt, abhängig ist, ohne übrigens dieser letzteren Menge proportional zu seyn. Ein Maximum erreicht die Wärmewirkung erst bei Zumischung einer unbegrenzten Wassermenge.

Der letzte Satz läfst sich freilich nicht direct beweisen. Indem Thomsen zwei verdünnte Lösungen von Schwefelsäure, die erste von 80 Aequivalenten, die zweite von 90 Aequivalenten Wassergehalt, respective mit 160 und 135 Aequivalenten Wasser mischte, erhielt er Wärmewirkungen von resp. 19 und 14 Einheiten auf ein Aequivalent Säure. Bei diesen schon sehr verdünnten Lösungen war also offenbar das Maximum noch nicht erreicht.

In einer dritten Abtheilung seiner Arbeit hat Thomsen versucht, den Formeln, welche die mit der zugesetzten Wassermenge steigende Wärmeentwickelung ausdrücken, eine theoretische Unterlage zu geben. Er denkt sich die Molecüle der Flüssigkeiten in kreisender Bewegung begriffen, welche bei der Mischung verschiedenartiger Flüssigkeiten sowohl bezüglich der Winkelgeschwindigkeit, als bezüglich der Gröfse des Schwingungsradius geändert werden könne. Indem Thomsen vorläufig nur eine Ausgleichung der Winkelgeschwindigkeit der Molecüle zweier zusammengemischten Flüssigkeiten statuirt, nimmt er weiter an, dafs der bei dieser Ausgleichung entstandene Verlust an lebendiger Kraft proportional sey der durch die Mengung entstandenen Wärmeentwickelung. $Mr^2\varphi^2$ und $M'r'^2\varphi'^2$ drücken die lebendigen Kräfte des rotirenden Molecüls zweier Flüssigkeiten aus, und es berechnet sich demnach die nach der Mischung resultirende Schwingungsgeschwindigkeit $\varphi'' = \frac{Mr^2\varphi + M'r'^2\varphi'}{Mr^2 + M'r'^2}$, also der Verlust an lebendiger Kraft:

$$V = Mr^2\varphi^2 + M'r'^2\varphi'^2 - (Mr^2 + M'r'^2)\varphi''^2 = \frac{Mr^2 . M'r'^2}{Mr^2 + M'r'^2}(\varphi - \varphi')^2$$

Die Wärmeentwickelung W, welche diesem Verluste proportional ist, setzt Thomsen $=$ V. Q. Bezeichnet M die Masse von a Atomen Wasser, M' die Masse von a' Atomen Schwefelsäurehydrat, und setzt man $M = am$, $M' = a'm'$,

$\frac{m'r'^2}{mr^2} = n$, so ist : $W = \frac{aa'm'r'^2(\varphi-\varphi')^2Q}{a + a'n} = \frac{a}{a+n} C$, wenn man bedenkt, dafs $m'r'^2(\varphi-\varphi')^2Q$ eine Constante ist, so lange es sich um Mischung von Wasser mit Schwefelsäurehydrat, handelt, und wenn man die Berechnung von W auf $a' = 1$, also auf Ein Atom Schwefelsäurehydrat bezieht. Aus dem Mittel der in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultate der Versuche von Favre und Silbermann und von Abria für die Fälle $a = 1, = 2, = 3, = 4, = 5$, sind C und N nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so dafs die Formel folgende wird :

$$W = (HO + SO_3, HO_3) = \frac{a}{a + 1{,}7446} 1085$$

und demnach sind die Werthe für die übrigen Fälle der folgenden Tabelle berechnet :

a	berechnet	Favre u. Silbermann	Abria
$\frac{1}{8}$	73	58	—
$\frac{1}{4}$	136	115	—
$\frac{1}{2}$	242	223	—
1	395	396	394
2	580	580	581
3	686	685	693
4	756	749	762
5	805	800	806
6	841	834	—
7	871	869	—
8	891	889	—
9	909	909	—

Nur bei den drei ersten Werthen ist die Uebereinstimmung unvollkommen, was sich indessen daraus erklärt, dafs ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Wassermenge hier einen grofsen Einflufs üben mufs.

Es ist bekannt, dafs die Mischung von Schwefelsäurehydrat und Wasser nicht ohne Aenderung des Volums vor

sich geht. Thomsen nimmt an, dafs die Molecüle der nämlichen Flüssigkeit einerlei Gröfse haben, und er gelangt, wenn ϱ, ϱ', ϱ'' die Halbmesser der das Molecül des Schwefelsäurehydrats, des Wassers und der Mischung begrenzenden Kugelflächen bedeuten, zu der Formel :

$$n = \frac{a(\varrho'^3 - \varrho''^3)\varrho^3}{(\varrho''^3 - \varrho^3)\varrho'^3},$$

auf deren Entwickelung wir hier nicht näher eingehen. a ist die Anzahl der Wassermolecüle, welche Einem Molecül des Schwefelsäurehydrats zugesetzt werden, n hat die nämliche Bedeutung, wie in der Formel S. 147. Ist nun N das Aequivalentgewicht, den Sauerstoff zu 1 genommen, p das specifische Gewicht, so lassen sich die Halbmesser ϱ der Molecüle als die Kubikwurzeln aus dem Atomvolum, also durch die Formel $\varrho = \left(\frac{N}{p}\right)^{\frac{1}{3}}$ berechnen. Indem man die so erhaltenen Werthe von ϱ, ϱ', ϱ'' in die obige Formel setzt, ergiebt sich $n = 1{,}762$, während es aus den Wärmewirkungen $n = 1{,}745$ gefunden worden war. Wie wenig dieser Unterschied bedeuten will, zeigt sich sehr deutlich, wenn man mit dem letzteren Werth von n rückwärts die bei der Mischung von Schwefelsäurehydrat und Wasser eintretenden Verdichtungsverhältnisse, also ϱ'' aus obiger Formel berechnet und mit den Ergebnissen des Versuchs vergleicht.

Die bei der Salpetersäure beobachteten Wärmewirkungen lassen sich in ihrer Totalität nicht durch eine Formel von der Gestalt $W = \frac{a}{a+n} C$ ausdrücken; indem für den Fall $NO_5HO + 3\ HO$ eine plötzliche Aenderung im stetigen Verlauf jener Wirkungen eintritt. Für diese Verbindung gerade tritt bekanntlich auch das Maximum der Siedhitze ein, es ist nämlich die Siedsitze der Säure $(HO)_{a+1}NO_5$:

86° für $a = o$; 121° für $a = 3$; 100° für $a = \infty$.

Nimmt man $NO_5(HO)_4$ als selbstständige chemische Verbindung und alle Versetzungen mit Wasser als Hydrate dieser Verbindung an, so kann man die Wärmewirkungen durch obige Formel ausdrücken, indem man C = 474, n = 2,335 setzt. Es ergiebt sich folgende Vergleichung :

$NO_5 + (HO)_{a+4}$ mit vielem Wasser

a	Versuch	Rechnung
0	472	474
1	341	331
2	275	255
4	175	174
6	121	132

Aehnliches gilt für die Wärmewirkungen der Phosphorsäurehydrate, wenn man $PO_5 + 3\,HO$ als selbstständige chemische Verbindung, und in obiger Formel C = 692, n = 3,715 annimmt. Es ergibt sich dann folgende Vergleichung :

$PO_5 + (HO)_{a+3}$ mit vielem Wasser

a	Versuch	Rechnung
0	693	692
2	446	450
4	352	333
6	264	265
8	199	219

Es sind in diesen Annalen *) schon wiederholt Mittheilungen der Resultate gemacht worden, welche Favre und Silbermann bei ihren Untersuchungen über die Wärmeentwickelung beim chemischen Processe erhielten. Wir werden aus der ausführlichen Publication **), welche die

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LX, 165; LXXII, 202.

**) Ann. chim. phys. [3] XXXIV, 357; XXXVI, 5; XXXVII, 405.

genannten Forscher nunmehr nach Beendigung ihrer mehr als zehnjährigen Arbeit gegeben haben, die gemachten Mittheilungen ergänzen und auch solche Resultate nochmals aufnehmen, welche entweder durch ihre Zusammenstellung mit andern ein neues Interesse gewonnen, oder in der letzten Redaction Aenderungen erfahren haben.

Obgleich wir die mannichfaltigen vortrefflichen Apparate, deren sich Favre und Silbermann in ihren Untersuchungen bedienten, nicht ausführlich beschreiben können, da nur Zeichnungen eine solche Beschreibung hinlänglich verständlich machen könnten, so wollen wir doch die Art des Verfahrens in kurzen Worten angeben. Die Körper, deren Verbindungswärme mit Sauerstoff bestimmt werden sollte, wurden in einem Gefäfse aus vergoldetem Messingblech verbrannt, welches in ein aus versilbertem Kupferblech bestehendes Wassercalorimeter tauchte. Das Sauerstoffgas strömte trocken in den Verbrennungsraum ein und die gasförmigen Verbrennungsproducte durchströmten vor ihrem Austritt aus dem Calorimeter ein schraubenförmig gewundenes Rohr aus dünnem Kupferblech, und kühlten sich dabei vollständig auf die Temperatur des Calorimeterwassers ab. Letzteres, etwa zwei Liter an Volum, wurde durch Umrühren in steter Bewegung und dadurch in der ganzen Masse auf gleicher Temperatur erhalten. Die Ableitung nach Aufsen war durch eine den Calorimeter umgebende Hülle von Schwanenfell und eine zweite Hülle von Wasser auf einen constanten und äufserst kleinen Werth von 0°,002 für 1° Temperaturunterschied zurückgeführt. — Die Anzündung geschah bei starren Körpern durch kleine Stückchen brennender Kohle; die tropfbarflüssigen Körper wurden mit brennendem Asbestdochte, die Gase mit brennendem Strahle in den Verbrennungsraum eingebracht. Schwerer verbrennliche Substanzen erforderten noch besondere Vorsichtsmafsregeln; so wurde die Kohle

über einen siebförmigen Boden aufgeschichtet, durch dessen Oeffnungen der Sauerstoff zuströmte; Zuckerkohle mufste noch mit Holzkohle gemischt werden, um vollständig zu verbrennen. Die Oxydationswärme der Holzkohle war dann an dem Resultate in Abzug zu bringen.

Das Gewicht der verbrannten Substanz wurde, wo immer möglich, durch Wägen der Verbrennungsproducte bestimmt.

Die Temperaturerhöhungen des Calorimeterwassers wurden in bestimmten Zeitintervallen mittelst eines Kathetometers abgelesen, welcher noch $\frac{1}{50}$ eines Millimeters angab, während 1° am Thermometer des Calorimeters eine Länge von 8 Millimetern einnahm.

Die in den folgenden Resultaten zu Grunde liegenden Einheiten sind das Gramm, und die Wärmemenge, welche erfordert wird, um die Temperatur von 1 Grm. Wasser von 0° auf 1° zu erhöhen:

	Verbrennungswärme
Kohlenoxyd mit Sauerstoff	2403
Holzkohle „ „	8080
Zuckerkohle „ „	8040.

Von besonderem Interesse ist die Zusammenstellung der Verbrennungswärme verschiedener Kohlenarten mit ihren von Regnault bestimmten spec. Wärmen:

	Verbrennungswärme	specif. Wärme
Holzkohle . . .	8080,0	0,24150
Kohle aus Gasretorten	8047,3	0,20360
Natürlicher Graphit .	7796,6	0,20187
Graphit aus Hohöfen .	7762,3	0,19702
Diamant . . .	7770,0	0,14687.

Man erkennt eine stetige Zunahme der Verbrennungswärme der Kohle mit ihrer specifischen Wärme.

Sumpfgas hat die Verbrennungswärme 13063. Für die Verbindungen $n(C_2H_2)$ ergaben sich folgende Werthe:

Oelbildendes Gas	$C_4 H_4$	11858	Die Verbindung	$C_{22}H_{22}$	11262
Amylen .	. $C_{10}H_{10}$	11491	Ceten .	. $C_{32}H_{32}$	11078
Paramylen	. $C_{20}H_{20}$	11303	Metamylen	. $C_{40}H_{40}$	10928.

Favre und Silbermann haben aus diesen Resultaten abgeleitet, dafs die Verbrennungswärme in dieser Gruppe um 37,5 Einheiten abnimmt für jedes eintretende C_2H_2. Es ist leicht, hiernach eine Tabelle zu berechnen, welche die Verbrennungswärmen sämmtlicher Glieder dieser Gruppe von C_2H_2 bis $C_{40}H_{40}$ enthält. Fängt man bei der Verbindung mit der höchsten Verbrennungswärme an, so stimmen die berechneten Glieder mit den beobachteten vollkommen überein, mit Ausnahme des ölbildenden Gases. Dafs die Rechnung für diesen Körper eine kleinere Verbrennungswärme (11603) ergiebt, erklärt sich genügend daraus, dafs bei der Rechnung von tropfbar-flüssigen Körpern ausgegangen wurde, also noch die ganze zur Vergasung erforderliche Wärme zugerechnet werden müfste, wenn die Zahlen unmittelbar auf ein Gas passen sollten.

Aus den Verbrennungswärmen :

Methylalkohol	5307,1	Amylalkohol	8958,6
Aethylalkohol	7183,6	Aethalalkohol	10629,2

leiteten Favre und Silbermann die folgende Tabelle für die Reihe der *Alkohole* n $(C_2H_2) + 2$ HO ab :

Verbindung	Verbrennungswärme	Verbindung	Verbrennungswärme
20 $(C_2H_2) + 2$ HO	11000	10 $(C_2H_2) + 2$ HO	10000
19 „ „	10910	9 „ „	9850
18 „ „	10816	8 „ „	9680
17 „ „	10723	7 „ „	9480
16 „ „	10629	6 „ „	9240
15 „ „	10535	5 „ „	8958,6
14 „ „	10440	4 „ „	8560
13 „ „	10345	3 „ „	8020
12 „ „	10245	2 „ „	7184
11 „ „	10130	1 „ „	5301.

Die Verbrennungswärme des Acetons wurde = 7303 Einheiten gefunden. Aus der Reihe der *fetten Säuren* wurden folgende Verbindungen verbrannt :

Ameisensäure	2091	Valeriansäure	6439
Essigsäure	3505,2	Aethalsäure	9316,5
Buttersäure	5647	Stearinsäure	9716,5

woraus durch Interpolation folgende Reihe sich ergiebt :

20 (C_2H_2)	+ O_4	9940	10 (C_2H_2)	+ O_4	8320
19 „	„	9820	9 „	„	8060
18 „	„	9700	8 „	„	7780
17 „	„	9560	7 „	„	7430
16 „	„	9420	6 „	„	7000
15 „	„	9270	5 „	„	6439
14 „	„	9130	4 „	„	5623
13 „	„	8950	3 „	„	4670
12 „	„	8750	2 „	„	3505
11 „	„	8530	1 „	„	1915.

Die mit diesen Verbindungen isomeren zusammengesetzten Aetherarten sind von Favre und Silbermann gleichfalls in gröfserer Anzahl der Verbrennung unterworfen worden :

Ameisenholzäther	2 $(C_2H_2) + O_4$	4197,4
Essigholzäther	3 $(C_2H_2) + O_4$	5342,0
Ameisenäther	3 $(C_2H_2) + O_4$	5278,8
Essigäther	4 $(C_2H_2) + O_4$	6292,7
Butterholzäther	5 $(C_2H_2) + O_4$	6798,5
Butteräther	6 $(C_2H_2) + O_4$	7090,9
Valerianholzäther	6 $(C_2H_2) + O_4$	7375,6
Valerianäther	7 $(C_2H_2) + O_4$	7834,9
Essigamyläther	7 $(C_2H_2) + O_4$	7971,2
Valerianamyläther	10 $(C_2H_2) + O_4$	8543,6
Aethals. Ceten	32 $(C_2H_2) + O_4$	10342,2.

Die mannichfaltigen Zusammenstellungen isomerer Körper, welche sich aus den beiden vorhergehenden Reihen machen lassen, zeigen, dafs mit gleicher Zusammensetzung *keineswegs*

auch gleiche Verbrennungswärme verbunden ist, wie sich diefs auch noch aus den folgenden Werthen ergiebt:

Tereben	$C_{20}H_{16}$	10662
Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$	10852
Citronenöl	$C_{10}H_{8}$	10959

Phenylhydrat hat die Verbrennungswärme 7842,3.

In der zweiten Abtheilung ihrer Arbeit besprechen Favre und Silbermann zunächst ein merkwürdiges Resultat, welches die Vergleichung der Verbrennungswärme der Kohle in Stickoxydulgas mit derjenigen in Sauerstoffgas ergab. Der erstere Werth ist 11158, der letztere 8080, also bedeutend kleiner, und man berechnet daraus, dafs bei der Abscheidung von 1 Gramm Sauerstoffgas aus dem Stickoxydul 1154 Wärmeeinheiten frei werden müssen. Indem die genannten Forscher die Zerlegung von Stickoxydul in Stickgas und Sauerstoffgas unter dem Einflufs der Hitze verbrennender Kohle bewirkten, ohne zugleich das letztere Gas in eine neue Verbindung eintreten zu lassen, und die Verbrennungswärme der Kohle an dem Gesammteffect in Abzug brachten, fanden sie für die Abscheidung von 1 Gramm Sauerstoffgas 1090,5 Einheiten.

Für die Wärmewirkung bei der Lostrennung von 1 Grm. Sauerstoffgas aus Wasserstoffhyperoxyd durch eingeführtes Platin ergab sich als wahrscheinlichster Werth 1349 Einheiten, und dieser ist wegen der im gebildeten Wasserdampf fortgeführten latenten Wärme noch auf 1363 Einheiten zu erhöhen. — Die Resultate für die Wärmeabsorption bei Zerlegung des Silberoxyds durch die Wärme blieben sehr schwankend. Im Mittel werden bei Zerlegung von 1 Gramm Silberoxyd 22,1 Einheiten absorbirt, was auf 1 Gramm frei werdendes Sauerstoffgas 320,8 Einheiten ausmacht. Es würde, hiernach zu schliefsen, 1 Gramm Silber bei der Oxydation 23,7 Wärmeeinheiten entbinden.

Bei der Zerlegung des Kalkspaths durch die Hitze werden auf 1 Gramm des Krystalls 308,1 Einheiten absorbirt; es werden bei Umwandlung von 1 Gramm Arragonit in Kalkspath 39,1 Einheiten entwickelt, bei der Zerlegung von 1 Gramm Arragonit 299,3 Einheiten absorbirt. Diese Zahlen sind übrigens Mittelwerthe aus noch sehr schwankenden Einzelresultaten. Favre und Silbermann haben ihren Untersuchungen über die Wärmewirkungen bei diesen Umwandlungen auch einen interessanten optischen Versuch beigegeben. Sie fanden, dafs bei Erwärmung des Arragonits im Polarisationsapparat die beiden Pole des Lemniscatensystems sich einander näherten; allein noch ehe ihre wirkliche Vereinigung das Zustandekommen eines optisch einaxigen Mittels anzeigte, wurde die Krystallmasse undurchsichtig.

Eine grofse Menge von Bestimmungen der Verbrennungswärme, specifischen Wärme, latenten Wärme verschiedener Körper, so wie der Absorptionswärme bei Verdichtung von Gasen durch Kohle nahmen Favre und Silbermann in einem Quecksilbercalorimeter vor, mit dessen Beschreibung sie die dritte Abtheilung ihrer Publication beginnen.

Ein Glasballon, mit etwa 1 Liter Quecksilber gefüllt, hatte 3 Oeffnungen. In die erste derselben pafste eine Röhre von dünnem Eisen- oder Platinblech von 2,5 bis 3 Centimeter Weite und 10 bis 11 Centimeter Länge. Sie war am hinteren Ende geschlossen, allerseits von Quecksilber dicht umschlossen, theilweise mit Quecksilber gefüllt und bildete den Raum, in welchen der Glasbehälter, der als eigentliche Verbrennungskammer diente, eingesenkt wurde.

In die zweite Oeffnung des Ballons war eine Glasröhre von vollkommen gleichem cylindrischem Caliber eingelassen. Sie war horizontal gerichtet und auf einen Millimetermafsstab aufgelegt, an welchem der Stand des Quecksilbermeniscus mittelst eines Fernrohres abgelesen wurde. Das Ganze bil-

dete sonach ein grofses Thermometer, dessen Gefäfs durch die geeigneten Hüllen gegen den Einflufs der Umgebung geschützt war. — In die dritte obere Oeffnung des Ballons pafste ein Kolben, durch dessen Aufwärts- oder Abwärtsschieben der Stand des Quecksilbers in der Thermometerröhre unter allen durch die Versuche gegebenen Umständen auf einen bestimmten Ausgangspunkt regulirt werden konnte.

Die Graduirung dieses Quecksilbercalorimeters geschah in einer Weise, welche gestattete, von jeder Correction wegen der specifischen Wärme der verschiedenen daran angebrachten Körper abzusehen. Es wurde nämlich eine abgewogene Quantität kochenden Wassers in die Kammer gebracht und die Ausdehnung des Quecksilbers beobachtet, welche eintrat, während das Wasser sich einige Minuten lang abkühlte. Aus der mit einem empfindlichen Thermometer gemessenen Endtemperatur, der Anfangstemperatur und dem Gewicht der Wassermasse konnte die Anzahl der ins Calorimeter übergetretenen Wärmeeinheiten, und somit die Gröfse der Einer Wärmeeinheit entsprechenden Verrückung des Quecksilbermeniscus in der Thermometerröhre abgeleitet werden; sie betrug 0,3 Millimeter für 1 Wärmeeinheit. Bezüglich des sehr lehrreichen Details der Vorsichtsmafsregeln, welche die genannten Forscher anwendeten, um den Versuchen die möglichste Genauigkeit zu geben, müssen wir den Leser auf die Originalabhandlung verweisen.

Die mit dem beschriebenen Apparate gemessenen Wärmewirkungen bei Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Wasser sind in ihren Resultaten schon hinreichend vollständig früher*) mitgetheilt worden. — Bei der Auflösung gasförmiger Säuren und Basen in Wasser wurden folgende Wärmewirkungen beobachtet:

---

*) Diese Annalen, LXXII, 202.

Salzsäure	449,6	Schweflige Säure	120,4
Bromwasserstoffsäure	235,6	Ammoniak . .	514,3
Jodwasserstoffsäure .	147,7		

Bei der Auflösung von 1 Gramm Salz in Wasser wurden die folgenden Wärmemengen absorbirt (oder entwickelt, wo das Zeichen + vor der Zahl steht):

Schwefels. Kali . . .	35,3	Jodkalium	29,2
„ Natron . .	49,1	Salpeters. Kali	70,5
„ Ammoniak .	11,1	„ Natron . . .	45,5
„ Kalk . . .	24,7	„ Ammoniak .	65,9
„ Baryt . . .	64,4	„ Kalk . . .	27,1
„ Zinkoxyd .	14,8	„ Strontian . .	41,2
„ Eisenoxydul .	12,1	„ Bleioxyd . .	14,9
„ Uranoxyd .	+10,7	„ Silberoxyd .	31,1
„ Thonerde-Kali	23,1	Phosphors. Natron . .	52,3
„ Eisenoxydul-Kali	21,5	Pyrophosphors. Natron .	21,9
		Oxals. Kali	39,7
„ Thonerdeammoniak . .	19,0	Oxalsäure	67,0
		Saures oxals. Kali . .	62,1
Saures schwefels. Kali .	25,6	Weins. Kali	17,3
Chlorkalium	51,9	„ Natron . . .	25,2
Chlornatrium	8,9	Weinsäure	19,8
Chlorammonium . . .	65,1	Weinsaures Natronkali .	40,9
Chlorcalcium	15,5	Essigsaures Natron . .	28,1
Chlorbarium	16,9	„ Kalk . .	3,5
Chlorstrontium . . .	24,9	„ Bleioxyd .	14,8
Wasserfreies Chlorzink	+ 92,2	Saures essigs. Kali . .	19,3
„ Eisenchlorür	+58,3	Kohlens. Natron . . .	52,7
„ Kupferchlorid	+73,7	Saures kohlens. Kali .	51,5
Bromkalium	37,8	Wasserf. Schwefelkalium	+96,9

Die Messungen der Wärmewirkungen, welche bei der Verbindung von Basen mit Säuren zu neutralen Salzen eintreten, konnten durch Zusetzen abgewogener Mengen der ersteren zu einem grofsen Ueberschufs verdünnter Lösung der letzteren gemacht werden, da die Erfahrung gelehrt hatte, dafs bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser keine weitere Wärmeentwickelung mehr bei der Verwandlung eines neutralen Salzes in ein saures eintritt. Basen und Säuren müssen dabei in solcher Verdünnung angewendet werden,

dafs ein weiterer Zusatz von Wasser keinen merklichen Wärmeeffect mehr hervorbringen kann. Die in dem folgenden Verzeichnisse mit Sternchen versehenen Zahlen beziehen sich auf die Bestimmungen, bei welchen die Basen durch Kali gefällt wurden und die Verbindungswärme der gefällten Basis aus der Differenz des Wärmeeffectes bei dem gedachten Versuche und bei der Verbindung des Kali's mit der freien Säure abgeleitet wurde. Die übrigen Zahlen beziehen sich auf Versuche, bei welchen die Säure auf 1 Gramm gelöster oder vorläufig gefällter Basis einwirkte.

Schwefels. Kali	342,2	
„ Natron	520,1	
„ Ammoniak	565,0	
„ Baryt	270,5	
„ Kalk	669,8	
„ Magnesia	723,7.	719,9*
„ Manganoxydul	346,2.	345,1*
„ Eisenoxydul	306,7.	302,5*
„ Zinkoxyd	253,0.	255,2*
„ Kobaltoxyd	310,4.	309,3*
„ Nickeloxyd	316,5.	314,7*
„ Kupferoxyd	194,5.	193,8*
„ Cadmiumoxyd	160,3.	157,2*
„ Bleioxyd	101,9	
„ Silberoxyd	89,1	
„ Thonerde	644,0	
„ Eisenoxyd	249,5	
Salpeters. Kali	329,7	
„ Natron	493,2	
„ Ammoniak	526,7	
„ Baryt	202,1	
„ Kalk	605,1	
„ Magnesia	642,4	
„ Manganoxydul	310,6	
„ Eisenoxydul	268,4	
„ Zinkoxyd	203,2	
„ Kobaltoxyd	261,6	
„ Nickeloxyd	274,8	
„ Kupferoxyd	159,5	
Salpeters. Cadmiumoxyd	126,7	
„ Bleioxyd	82,5	
„ Silberoxyd	53,5	
Metaphosphors. Kali	344,3	
„ Natron	496,9	
Pyrophosphors. Kali	360,2	
„ Natron	505,2	
Phosphors. Kali	378,4	
Chlorkalium	333,1	
Chlornatrium	492,7	
Chlorammonium	520,6	
Chlorbarium	201,4	
Chlorstrontium	278,9	
Chlorcalcium	606,5	
Chlormagnesium	661,1	
Salzs. Manganoxydul	320,7	
Eisenchlorür	273,1	
Chlorzink	202,6	
Chlorkobalt	272,9	
Chlornickel	273,6	
Chlorkupfer	160,4	
Chlorcadmium	128,1	
Chlorblei	101,1	
Chlorsilber	197,9	
Bromkalium	329,9	
Bromnatrium	489,1	
Bromblei	99,9	
Bromsilber	220,4	
Jodkalium	333,8	
Jodnatrium	486,8	
Jodblei	133,9	

Jodsilber	275,8	Valerians. Natron	435,5
Essigs. Kali	297,3	Citronens. Kali	290,6
„ Natron	438,7	„ Natron	425,1
„ Ammoniak	486,5	Oxals. Kali	301,2
„ Baryt	174,5	„ Natron	443,6
„ Kalk	524,1	Weins. Kali	277,5
„ Magnesia	613,5	„ Natron	408,1
„ Manganoxydul	285,2	Kohlens. Kali	274,0
„ Eisenoxydul	238,6	Schwefligs. Kali	409,3
„ Zinkoxyd	188,3	Schwefelkalium	137,8
„ Kobaltoxyd	244,1	„ natrium	211,3
„ Nickeloxyd	243,3	„ mangan	323,4
„ Kupferoxyd	131,6	„ zink	252,1
„ Cadmiumoxyd	117,9	„ kupfer	474,2
„ Bleioxyd	64,0	„ blei	121,5
Ameisens. Natron	429,3	„ silber	268,4

Die neun zuletzt angeführten Verbindungen wurden erhalten, indem man die gasförmigen Säuren : Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff auf die Basen einwirken liefs.

Indem Favre und Silbermann trockenes Ammoniakgas und salzsaures Gas in der Kammer des Calorimeters zu Salmiak sich verbinden liefsen, erhielten sie für 1 Gramm des gebildeten Salzes 743,5 Wärmeeinheiten. Bringt man den Unterschied der Auflösungswärme der einzelnen Gase und des Salzes in Wasser noch in Anschlag, so berechnet sich die Verbindungswärme der im Wasser gelösten Elemente für 1 Gramm Salz zu 429 Einheiten, während die directe Beobachtung 519 Einheiten ergab. Die genannten Forscher sind der Ansicht, dafs durch Verdichtung von Ammoniakgas in dem porösen Salmiak das Gewicht dieses letzteren vergröfsert worden sei.

Versuche über Bildung saurer Salze, bei welchen nacheinander 1, 2, 4 oder 8 Aequivalente der Säure zu 1 Aeq. der Basis zugesetzt wurden, ergaben folgende Resultate :

Aeq.	Kali mit Oxalsäure		Aeq.	Natron mit Oxalsäure	
1	Säure	301,2	1	Säure	443,6
2	„ u. viel Wasser	299,0	2	„ u. viel Wasser	650,4
2	„ u. wenig „	367,8	4	„ u. „ „	682,3
4	„ bei 16°	609,4			
	13°	648,0			
	11°	672,0			

Aeq.	Kali mit Weinsäure		Aeq.	Natron mit Weinsäure	
1	Säure	277,5	1	Säure	406,1
2	„ u. viel Wasser	476,9	2	„ u. wenig Wasser	616,9
2	„ u. wenig „	502,4	4	„ u. viel „	411,0
8	„ u. viel „	506,0	4	„ u. wenig „	624,9
			8	„ u. viel „	435,2
			8	„ u. wenig „	618,9.

Jedesmal, wenn so viel Wasser angewendet wurde, dafs das entstehende Salz die Lösung nicht sättigte, war die Wärmeentwickelung nicht gröfser als bei Bildung des neutralen Salzes, wie viel Säureäquivalente auch angewendet werden mochten. Es scheint demnach, dafs Säure in Gegenwart eines ihrer neutralen Salze beharren kann, ohne sich mit demselben zu verbinden, ähnlich wie die Meta- und Pyrophosphorsäure im Wasser gelöst bleiben können, ohne sich zu der Verbindung $PO_5 + 3\,HO$ zu vereinigen. Auch Schwefelsäure und Essigsäure, welche ganz bestimmte saure Salze bilden, bestätigen den obigen Satz :

Kali mit		Kali mit	
1 Aeq. Schwefelsäure	332,1	1 Aeq. Essigsäure	296,5
2 „ „	332,9	2 „ „	294,1.

Durch Mischung einer Lösung von 1 Aeq. sauren essigsauren Kalis mit 1 Aeq. Kali in verdünnter Lösung wurden 265 Wärmeeinheiten entbunden. Da 1 Aeq. Kali bei Verbindung mit Essigsäure zu einem neutralen Salze 297 Einheiten entbindet, so zeigt der Unterschied von 32 Einheiten, dafs die Essigsäure des sauren Salzes sich gegen das Kali nicht gleich einer freien Säure verhielt. Die 32 Einheiten

stellen die Verbindungswärme der Säure mit dem neutralen zu einem sauren Salze vor. Saures schwefelsaures Kali und saures schwefligsaures Kali gaben bei Mischung mit 1 Aeq. Basis die nämliche Verbindungswärme, als wenn das zweite Säureäquivalent in freiem Zustand gewesen wäre, so dafs es scheint, dafs die Einwirkung des Wassers den Bestand des sauren Salzes bereits aufgehoben hatte.

Die Wärmeentwickelung bei dem Uebergang von neutralem kohlensaurem Kali in doppelt-kohlensaures Salz bestimmten Favre und Silbermann auf zwei verschiedenen Wegen. Sie fanden 70,7 Einheiten und 78,2 Einheiten. Diese Zahl enthält übrigens neben der Verbindungswärme auch die Verdichtungswärme des Gases.

Bei der Einwirkung von Kali auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium wird keine Wärme entwickelt, so dafs man hiernach schliefsen mufs, dafs bei der Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelkalium noch einmal eben so viel Wärme entbunden wird, als bei der Bildung dieses letzteren, also 2 . 137,8 = 275,6.

Ein Gramm kaustischer Kalk in verdünnter Salzsäure gelöst entwickelt 750,4 Einheiten. Da bei der Verbindung von Kalkhydrat mit Salzsäure 606,5 Einheiten frei werden, so erhält man für die aus der Hydratisirung des Kalks hervorgehende Wärmewirkung 143,9 Einheiten. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf gepulverten Kalkspath werden, auf 1 Gramm Kalk berechnet, 82,7 Einheiten, bei Einwirkung auf gepulverten Arragonit 106,3 Einheiten frei. Aus dieser und der vorhergehenden Bestimmung berechnet man, dafs bei der Vereinigung von 1 Grm. wasserfreien Kalks mit Kohlensäure zu Kalkspath 750,4 — 82,7 = 667,7 E.
zu Arragonit 750,4 — 106,3 = 644,1 E.
frei werden. Diefs macht auf 1 Grm. Kalkspath 373,5 E.
Arragonit 360,6 E.

Der Unterschied von 13 Einheiten repräsentirt die Wärmewirkung, welche bei dem Uebergang von 1 Grm. Arragonit in Kalkspath eintritt. Favre und Silbermann schenken diesem Resultate mehr Zutrauen, als dem oben angeführten von 39,1 Einheiten.

Wasserfreier	Strontian mit verdünnter Salzsäure giebt		525,6
„	Strontianhydrat „ „ „ „		278,9
Es werden also bei der Hydratisirung des Strontians frei			246,7.

Wasserfreies	Bleioxyd	mit	verdünnter	Salpetersäure	85,0
„	„	„	„	Essigsäure	64,1
„	Zinkoxyd	„	„	Schwefelsäure	267,8
„	„	„	„	Salzsäure	207,1
„	Kupferoxyd	„	„	Schwefelsäure	206,6
„	„	„	„	Salpetersäure	172,1.

Die Methoden, wonach Favre und Silbermann die Verbindungswärme des Wasserstoffs und der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod bestimmten, sind im Wesentlichen schon in früheren Mittheilungen *) beschrieben worden. Wir begnügen uns daher nunmehr damit, die definitiven Resultate dieser Bestimmungen übersichtlich mitzutheilen :

	mit Sauerstoff		mit Chlor		
1 Grm.			in Lösung		wasserfrei
Zink	1292,75	1289,88	1740,51.	1740,8	1547,5
Kupfer	683,90	wasserfrei	1078,11		922,7
Eisen	1352,60		1905,34		1775,5
Blei	266,11				430,1
Silber	58,60				322,2
Kalium	1954,81	in Lösung	2489,54		2587,7
Natrium	3196,11		4101,15		4125,9

	mit Brom		mit Jod		
1 Grm.	in Lösung	wasserfrei	in Lösung		wasserfrei
Wasserstoff	28404,0	9322,0	15004,22	—	3606,0
Kalium	2188,30	2303,9	1850,50		1973,20
	2196,86	2312,5	1858,50		1981,20
Natrium	3592,00	—	3006,20		—
Blei	—	315,4	—		223,15
Silber	—	237,19	—		172,70

*) Diese Ann. LXXII, 205; 207 u. 208.

Die Methode, nach welcher die Bestimmung der Verbindungswärme der Metalle mit Schwefel vorgenommen wurde, ist früher *) ebenfalls mitgetheilt worden.

Die Resultate waren folgende :

1 Grm.	in Lösung	wasserfrei
Wasserstoff	—	2741,0
Kalium	1306,90	1170,8
Natrium	2101,74	—
Zink	—	644,31
Eisen	—	634,02
Kupfer	—	285,40
Blei	—	91,88
Silber	—	51,15.

Bei der Verbindung von 1 Grm. Wasserstoff mit Stickstoff zu Ammoniak wurden frei, wenn das Ammoniak gelöst wurde, 10488,1 Einheiten, wenn das Ammoniak gasförmig blieb 7576,0 Einheiten.

Das Quecksilbercalorimeter wurde von Favre und Silbermann auch zur Bestimmung der specifischen und der latenten Verdampfungswärme einiger Flüssigkeiten benutzt. Diese letzteren wurden mittelst einer Pipette, worin sie zum Sieden erhitzt waren, in die Kammer des Calorimeters eingeführt und durch Beobachtung der Ausdehnung des Quecksilbers, während die Flüssigkeiten sich auf eine Temperatur abkühlten, welche nur wenig die der Umgebung übertraf, die specifische Wärme gefunden. — Die latente Wärme ergab sich aus der Ausdehnung des Quecksilbers, welche die Dämpfe der in der Pipette siedenden Flüssigkeit hervorbrachten, während sie, aus einer lang ausgezogenen Spitze der Pipette ausströmend, sich im Hintergrunde der Kammer des Calorimeters verdichteten. Eine Correction wegen Abkühlung der

*) Diese Ann. LXXII, 208.

Flüssigkeit von dem Siedepunkt auf die schliefslich gemessene Endtemperatur konnte, da die specifische Wärme vorher bestimmt war, leicht angebracht werden. — Zur Probe der Genauigkeit ihrer Methode bestimmten die genannten Forscher zuerst die Verdampfungswärme des Wassers und fanden 535,77 Einheiten, während Regnault nach seiner unstreitig vollkommneren, aber bei kleinen Flüssigkeitsmengen nicht wohl anwendbaren Methode 536,66 Einheiten gefunden hatte. Um die möglichen Fehlergrenzen kennen zu lernen, machten Favre und Silbermann noch die beiden folgenden Bestimmungen :

mit überhitztem Wasserdampf 541,77 Einh.
mit nicht ganz trocknem Wasserdampf 532,59 „

Bezüglich anderer Flüssigkeiten erhielten sie folgende Resultate :

	Spec. Wärme	Temperaturgrenzen	Latente Wärme	Temperatur
Kohlenwasserstoff v. Siedep. 200 bis 210°	0,49385	20 bis 200°	59,91	205°
Kohlenwasserstoff v. Siedep. 240 bis 260°	0,49680	20 bis 240°	59,71	250°
Holzgeist	0,6713	—	263,86	—
Alkohol	0,6438	—	208,92	—
Amylalkohol . . .	0,5873	—	121,37	—
Aethalalkohol . .	0,5059	—	58,48	—
Schwefeläther . .	0,50342	—	91,11	—
Essigäther . . .	0,48344	—	105,796	—
Butteräther . . .	0,49176	—	87,332	—
Terpentinöl ($C_{20}H_{16}$)	0,46727	—	68,734	—
Jod (flüssig) . . .	0,10822	—	23,95	—
(starr) . . .	0,05412	—	11,71 (Schmelzwärme)	
Schweflige Säure .	—	—	94,56	—

Die Resultate der Versuche von Favre und Silbermann über die Wärmemenge, welche bei der Condensation von Gasen durch poröse Kohle frei wird, sind bereits früher

mitgetheilt worden *); wir tragen nur noch die interessante Thatsache nach, dafs bei der Condensation von 1 Grm. schwefliger Säure 139,9 Wärmeeinheiten entbunden werden, während die latente Verdampfungswärme nur 94,56 Einheiten beträgt. Der Ueberschufs von 45,34 Einheiten scheint darauf hinzudeuten, dafs die schweflige Säure in den Poren der Kohle noch über ihre gewöhnliche Dichte im flüssigen Zustande verdichtet, ja selbst vielleicht in den starren Zustand übergeführt wird.

Die Mittheilung der Resultate einer weiteren Versuchsreihe der genannten Forscher über die Wärme, welche bei der Compression von Gasen frei wird, unterlassen wir zunächst, da dieselben vorerst nur Temperaturdifferenzen enthalten, abgelesen an einem Breguet'schen Metallthermometer. Die Wärmemengen gedenken Favre und Silbermann durch Wiederholung der Versuche mit ähnlichen Thermometern aus verschiedenem Stoffe, aber von ganz gleicher Gestalt und Gröfse, zu finden. Eine der Versuchsreihen, bei welcher die Verdichtung (C) von $\frac{1}{2}$ auf 1 Atmosphäre, oder die Verdünnung (D) von 1 auf $\frac{1}{2}$ Atmosphäre ging, gab folgende Werthe :

Luft	C	+ 8°,8	Kohlensäure	C	+ 7°,3
	D	— 7°,6		D	— 7°,3
Sauerstoff	C	+ 9°,3	Kohlenoxyd	C	+ 8°,6
	D	— 7°,6		D	— 7°,3
Wasserstoff	C	+ 13°,8	Stickoxyd	C	+ 6°,6
	D	— 8°,5		D	— 6°,6.

Dafs die Erwärmung bei der Verdichtung fast durchgängig gröfser ist, als die Abkühlung bei der Verdünnung, beruht auf der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase. Im ersteren Fall ist nur die halbe Berührungsfläche mit den ableitenden Wänden der Pumpe vorhanden und das Metallthermometer ist dagegen von der doppelten Anzahl von Molecülen

*) Diese Ann. LXXII, 209 u. 210.

umgeben. Die Differenzen sind bei dem Wasserstoff bei Weitem am bedeutendsten, die Leitfähigkeit dieses Körpers für die Wärme übertrifft diejenige der übrigen Gase ungefähr in dem Verhältnisse, wie die Leitfähigkeit der Metalle diejenige der übrigen starren Körper.

In der vierten Abtheilung ihrer Arbeit beziehen Favre und Silbermann die Verbindungswärme der Körper anstatt auf gleiche Gewichtsmengen, auf ihre Aequivalente, und gelangen mittelst der vergleichenden Zusammenstellung der Resultate zu einigen interessanten Schlüssen.

Die folgende Tabelle enthält die Uebersicht der *calorischen Aequivalente* einer Reihe von Verbindungen im *wasserfreien* Zustande :

Metalle	Verbindungen mit				
	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel
Wasserstoff	34462	23783	9322	—3606	2741
Kalium . .	—	100960	90188	77268	45638
Natrium . .	—	94847	—	—	—
Zink . . .	42451	50296	—	—	20940
Eisen . .	37828	49651	—	—	17753
Kupfer . .	21885	29524	—	—	9133
Blei . . .	27675	44730	32802	23208	9556
Silber . .	6113	34800	25618	18651	5524

Es scheint ein Zusammenhang zwischen der Beständigkeit der Verbindung und der Menge der von dem Aequivalent entwickelten Wärme zu bestehen. Dafs das calorische Aequivalent des Wasserstoffs von dem des Zinks übertroffen wird, kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dafs das Wasser schon durch den Einflufs eines Hitzgrades zersetzt wird, welchem das Magneteisen und das Zinkoxyd noch widerstehen. Ein grofser Unterschied besteht zwischen den calorischen Aequivalenten des sehr beständigen Chlorsilbers und des unbeständigen Silberoxyds.

Wenn man ebenso, wie für die wasserfreien Verbindungen, eine Zusammenstellung der calorischen Aequivalente der

Verbindungen in verdünnter Lösung macht, so ergeben sich gewisse constante Verhältnisse. Der Unterschied der calorischen Aequivalente zweier Metalle mit Sauerstoff ist derselbe, wie für die Verbindungen der nämlichen Metalle mit Chlor, Brom, Jod oder Schwefel. Favre und Silbermann nennen diese Differenzen in Beziehung auf Kalium, den *Modulus der Metalle*. Ferner ist, was eigentlich schon aus dem oben angeführten Resultate folgt, der Unterschied zwischen den calorischen Aequivalenten zweier Metalloïde mit dem nämlichen Metall für sämmtliche Metalle ebenfalls constant. Dieser Unterschied, bezogen auf die Sauerstoffverbindung, heifst der *Modulus des Metalloïds*. — Es leuchtet ein, dafs man, wenn diese Moduli einmal bekannt sind, die calorischen Aequivalente auch solcher Verbindungen für den Zustand der Lösung berechnen kann, welche in diesem Zustande in der That nicht vorkommen.

Wenn man ferner noch die Erfahrung mit zu Hülfe nimmt, dafs Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, indem sie sich mit einer nämlichen löslichen oder unlöslichen Basis zu einem löslichen Salze verbinden, eine gleiche Wärmemenge entwickeln, so lassen sich selbst die Wärmeäquivalente solcher Metallverbindungen berechnen, welche, wie die des Bleies und Silbers, sämmtlich unlöslich sind. Nach diesen Grundsätzen sind die fehlenden Glieder der folgenden Tabelle ergänzt worden :

Metalle	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel	Modul des Metalls
Wasserstoff	—	40192	28404	15004	— 6247*	— 57216
Kalium . .	76238	97091	85678	72479	50969	—
Natrium .	73510	94326	82616	69143	48340	— 2724
Zink . .	35751*	56567	44857*	31348*	10581*	— 40524
Eisen . .	32554*	53350	41640*	28167*	7364*	— 43741
Kupfer . .	13684*	34500	22790*	9317*	— 11486*	— 62591
Blei . . .	21808*	62661*	31248*	18049*	— 3461*	—
Silber . .	— 2808*	18049*	6636*	— 6563*	— 28073*	—
Modulus des Metalloïds	—	+ 20834	+ 9273	— 4063	— 25219	—

Die mit Sternchen bezeichneten Werthe sind berechnete. Die Unterschiede der obigen Zahlen und der entsprechenden Werthe für die wasserfreien Verbindungen kann man als die theoretisch abgeleitete Lösungswärme dieser letzteren Verbindungen betrachten. Die folgende Tabelle enthält diese Werthe :

Metalle	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel
Wasserstoff	—	—	—	—	8988
Zink . .	6700	—	—	—	10359
Eisen . .	5274	—	—	—	10388
Kupfer . .	8201	—	—	—	20619
Blei . . .	5867	2069	1554	5159	13017
Silber . .	8991	16751	18982	25214	33597

Betrachtet man die calorischen Aequivalente als einen Mafsstab für die Energie der chemischen Verwandtschaft zwischen den Metallen und Metalloïden, so wird man, von der stärksten Verwandtschaft nach der schwächeren hingehend, folgende Ordnung erhalten :

Metalloïde :

Chlor, Brom, Sauerstoff, Jod, Schwefel

Metalle :

Kalium, Natrium, Zink, Eisen, Blei, Kupfer, Silber.

Die Zusammenstellung der calorischen Aequivalente neutraler Salze bietet ebenfalls nicht uninteressante Vergleichungspunkte dar :

Metalloxyde	Chem. Aeq.	Calorische Aequivalente Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Essigsäure
Kali	47	16083	15510	15656	13973
Natron . . .	31	15810	15283	15128	13600
Ammoniumoxyd	26	14690	13676	13536	12649
Magnesia . .	20	14440	12840	13220	12270
Manganoxydul .	35	12075	10850	11235	9982
Nickeloxyd . .	38	11932	10450	10412	9245
Kobaltoxyd . .	38	11780	9956	10374	9272
Eisenoxydul .	36	10872	9648	9828	8590
Zinkoxyd . .	41	10455	8323	8307	7720
Kadmiumoxyd .	64	10240	8116	8109	7546
Kupferoxyd . .	40	7720	6400	6416	5264

Die Aequivalente nehmen für sämmtliche Säuren nach derselben Ordnung der Metalloxyde, und, wie es scheint, auch nach der Energie der Verwandtschaft dieser Oxyde zu den Säuren ab. Aus der Reihe der schwefelsauren Salze sind die unlöslichen ausgelassen. Sie würden die Ordnung stören, indem sie weit höhere calorische Aequivalente haben.

Thonerde mit Schwefelsäure hat das calor. Aequival. = 10948
Eisenoxyd „ „ „ „ „ „ = 6736.

In die Reihe der salpetersauren Salze gehören noch :

Kalk	28	16943
Strontian	58	16943
Baryt	76	15360
Bleioxyd	112	9240
Silberoxyd	116	6206.

Die calorischen Aequivalente der drei ersteren Basen sind gröfser, als man es nach ihrem Verwandtschaftsgrad im Vergleich mit den übrigen Basen erwarten sollte.

Wir lassen noch die calorischen Aequivalente einiger neutralen Salze, des Kalis und Natrons, folgen :

	Kali	Natron
Bromwasserstoffsäure	15510	15159
Jodwasserstoffsäure	15698	15097
Phosphorsäure (HO)	16168	15407
„ (2 HO)	16920	15655
„ (3 HO)	17766	—
Ameisensäure	—	13308
Valeriansäure	—	13500
Citronensäure	13658	13178
Oxalsäure	14156	13752
Weinsäure	13425	12651
Kohlensäure	12878	—
Schwefelwasserstoffsäure	6477	6550.

Die Schwefelsäure und Phosphorsäure entwickeln bei ihren Verbindungen mit Basen mehr Wärme, als die Salpetersäure, die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäuren. Bei der Phosphorsäure wächst die Wärmewirkung mit der Zahl der Wasseratome. Die organischen Säuren folgen in dieser Ordnung : Oxalsäure, Essigsäure, Valeriansäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Kohlensäure.

In einer fünften und letzten Abtheilung ihrer Arbeit machen Favre und Silbermann auf einen merkwürdigen Unterschied in dem Wärmeeffect bei der Einwirkung von Chlor auf Kalium aufmerksam, welcher eintritt, je nachdem das Chlor vorher der Bestrahlung durch die Sonne ausgesetzt gewesen, oder nicht. Bei der Verbindung von 1 Grm. Chlor mit Kalium wurden die folgenden Wärmemengen frei :

Bestrahltes Chlor . .	478,85
Nicht bestrahltes Chlor .	439,70
Unterschied	39,15.

Eine Volumänderung des Chlors durch den Einflufs der Bestrahlung konnten Favre und Silbermann nicht beobachten.

Favre *) hat die Untersuchungen über die Wärmeentwickelung beim chemischen Processe unter einem andern Gesichtspunkte weiter fortgesetzt. Er suchte die calorischen Aequivalente solcher Verbindungen zu bestimmen, welche der nämliche Körper mit einem zweiten in verschiedenen Verhältnissen eingeht. Das Verhältnifs dieser Aequivalente erleidet übrigens, wenn es auch an sich ein einfaches und gesetzmäfsiges sein sollte, mancherlei Abänderungen durch die verschiedenen Aggregatformen und die sonstigen Modificationen des molecularen Zustandes.

*) Journ. Pharm. [3] XXIV, 241, 311 und 412.

Favre bediente sich des oben *) erwähnten Quecksilbercalorimeters zu seinen Messungen, und beschäftigte sich zunächst mit den Verbindungen verschiedener Metalloïde unter sich. Wenn es sich um Oxydation solcher Metalloïde handelte, deren Chlorverbindungen sich mit Wasser zersetzen, diente hierzu jedesmal die unterchlorige Säure; es entstand die Sauerstoffverbindung des Metalloïds und Chlor wurde frei.

Um zuvörderst die Wärmewirkung bei der Bildung oder Zersetzung der unterchlorigen Säure zu studiren, leitete Favre Chlor in verdünnte Kalilösung, wobei die Reaction nach folgendem Schema stattfand : $2\,Cl + 2\,KO + x(HO) = ClK + ClO, KO + x(HO)$. Die bei diesem Vorgang im Calorimeter gemessene Wärme enthielt die Verbindungswärme von Chlor mit Kalium (97091 E.), von Chlor mit Sauerstoff zu unterchloriger Säure, ferner der unterchlorigen Säure mit Kali, diese Summe vermindert um die Verbindungswärme des Kaliums, welches in das Chlorkalium einging, mit Sauerstoff (76238 E.).

Die Verbindungswärme der unterchlorigen Säure mit Kali fand Favre aus directen Versuchen = 227,2 Einheiten für 1 Grm. Kali, oder = 10678,4 Einheiten für 1 Aeq. des Salzes. Da auf 2 Aeq. Chlor, welche die Lösung im Calorimeter aufnahm, eine Wärmewirkung von 24161,3 Einheiten kam, so ergiebt sich für die Bildung von 1 Aeq. unterchloriger Säure : $x = 24161{,}3 + 76238 - 97091 - 10678{,}4 = -7370$ Einheiten.

Eine andere, weniger zuverlässige Methode der Bestimmung, nämlich durch gegenseitige Zersetzung von unterchloriger Säure mit Salzsäure, gab für die Bildung eines Aeq. unterchloriger Säure eine Wärmeabsorption von 7784 Einheiten.

Favre bemerkt noch, dafs bei der Bestimmung der Verbindungswärme von unterchloriger Säure mit Kali 22114 Ein-

*) Seite 155 dieses Heftes.

heiten anstatt des obigen Werthes von 10678 Einheiten erhalten werden, wenn man 2 Aeq. der Säure zu 1 Aeq. der Basis setze, anstatt genau einfache Aequivalente zusammen zubringen. Dafs sich aber kein saures Salz hierbei gebildet habe und das zweite Aequivalent unterchloriger Säure nicht zersetzt worden sey, gehe daraus hervor, dafs ein zweites Aeq. Kali, zu der Lösung gebracht, nochmals 10678 Wärmeeinheiten entwickele. Das neutrale unterchlorigsaure Salz scheine demnach in Gegenwart überschüssiger Säure eine Zersetzung zu erleiden, an welcher sich diese Säure selbst nicht betheilige. Balard habe schon auf die Unbeständigkeit des genannten Salzes und seine Zersetzung bei Gegenwart von überschüssiger Säure in chlorsaures Salz und Chlorkalium aufmerksam gemacht.

Um hier nicht zu weitläufig zu werden, theilen wir bezüglich der übrigen Verbindungen nur die Resultate mit, indem wir den Weg ihrer Gewinnung nur hier und da andeuten; machen aber den Leser ausdrücklich auf die in chemischer Beziehung interessanten Betrachtungen aufmerksam, welche Favre vielfach seiner physikalischen Untersuchung eingeflochten hat.

Um die Wärmewirkung bei der Bildung von Chlorsäure zu bestimmen, wurde trockenes Chlorgas in eine concentrirte Kalilösung geleitet, welche vorher mit chlorsaurem Kali und Chlorkalium gesättigt worden war. Die Reaction ist die folgende : $6\,Cl + 6\,KO + x(HO) = 5\,ClK + ClO_5KO + x(HO)$. Es ergab sich für die Bildung von 1 Aeq. krystallisirten chlorsauren Kali's 23256,1 Einheiten, ferner für die Vereinigung von 1 Aeq. Chlor mit 5 Aeq. Sauerstoff zu Chlorsäure eine Absorption von 65234 Einheiten.

Die calorischen Aequivalente der verschiedenen Oxydationsstufen des Phosphors wurden verschieden gefunden, je nachdem der Phosphor in gewöhnlichem Zustande, oder in

der amorphen Form als rother Phosphor angewendet wurde. — Rother Phosphor, unter der Einwirkung unterchloriger Säure verbrannt, also unter der Reaction :

$$P + 5\ ClO + x(HO) = PO_5 + x(HO) + Cl_5$$

gab für 1 Aeq. Phosphorsäure 181230 Einheiten, gewöhnlicher Phosphor dagegen 209476 Einheiten; der Unterschied von 28246 Einheiten kommt auf Rechnung der Wärme, welche der Phosphor bei dem Uebergang aus der rothen in die gewöhnliche Modification latent macht. In der That ist die spec. Wärme des ersteren nach Regnault 0,16981, die des letzteren 0,1887. Da ein Aequivalent wasserfreier Phosphorsäure bei der Auflösung in Wasser 18986 Einheiten entwickelt, so drückt 209476 — 18986 = 190490 das calorische Aequivalent der wasserfreien Phosphorsäure aus. Abria fand 181408, Andrews 183904, und Favre deutet an, dafs die geringere Wärmeentwickelung bei diesen Versuchen einer unvollkommenen Verbrennung des Phosphors zuzuschreiben sei.

Das calorische Aequivalent der phosphorigen Säure fand Favre aus dem Unterschied der Verbindungswärme des Phosphors und der phosphorigen Säure, wenn beide sich unter der Einwirkung unterchloriger Säure in Phosphorsäure verwandelten. Es ergab dieser Versuch : 209476 — 69082 = 140394 für 1 Aeq. phosphoriger Säure aus gewöhnlichem Phosphor. Für die unterphosphorige Säure fand Favre nach derselben Methode 209476 — 161174 = 48302 Einheiten.

Die Versuche über Oxydation des Arsens ergaben folgende calorische Aequivalente :

Arsensäure	110787
Feste undurchsichtige arsenige Säure	75363
Gelöste undurchsichtige arsenige Säure	71690
Undurchsichtige arsenige Säure mit gelöstem Kali .	9211
Glasartige arsenige Säure mit gelöstem Kali . .	10542
Wärmewirkung bei dem Uebergang der arsenigen Säure aus dem glasigen in den undurchsichtigen Zustand	1331.

Die calorischen Aequivalente der arsenigen und der Arsensäure verhalten sich wie 1 : 1,54, die der phosphorigen und Phosphorsäure nicht viel verschieden davon, wie 1 : 1,49; die der drei Säuren des Phosphors, von der unterphosphorigen Säure ausgehend, wie 1 : 2,91 : 4,36.

Um die Verbindungswärme des Phosphors und Arsens mit Chlor zu bestimmen, bediente sich Favre der Zersetzung abgewogener Gewichtsmengen dieser Chlorverbindungen durch Wasser. Die calorischen Aequivalente waren :

	Favre	Abria	Andrews
Für Phosphorchlorid	100373	102368	109504
Phosphorchlorür	94804	—	—
Arsenchlorür	71883	—	74550

Diese Werthe sind sämmtlich kleiner, als diejenigen der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, während Favre und Silbermann die calorischen Aequivalente der Chlormetalle constant gröfser gefunden hatten, als die der Metalloxyde. Bei dem Arsen ist der Unterschied geringer, als bei dem Phosphor, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, mit welcher Energie das Arsen im Chlor verbrennt. — Zur Erläuterung des geringen Unterschiedes der calorischen Aequivalente des Phosphorchlorids und Phosphorchlorürs führt Favre an, dafs nach Cahours das Aequivalent der ersteren Verbindung 8 Volumen Dampf, das der letzteren dagegen 4 Volumen Dampf entspreche, so dafs die geringere Dichte des Chlorids die Zunahme des calor. Aequiv. bei dem Uebergang aus Chlorür in Chlorid erkläre.

Bei der Entstehung von 1 Aeq. Stickoxydulgas werden 8724 Einheiten absorbirt. Durch Einwirkung von metallischem Kupfer auf Salpetersäure wurde diese theilweise zu Stickoxyd reducirt. Der Reduction von 1 Aeq. der Säure entsprach eine Wärmeabsorption von 20655 Einheiten. Bei der Umwandlung von salpetriger Säure zu Salpetersäure und Stickoxyd

(durch die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf salpetrigsaures Silberoxyd) entwickelte 1 Aeq. NO_3 beim Uebergang in NO_5 27269 Einheiten, so dafs aus der Vergleichung dieser Zahl mit der vorhergehenden folgt, dafs bei dem Uebergang von Stickoxyd in salpetrige Säure 6614 Wärmeeinheiten absorbirt werden. Es ist bemerkenswerth, dafs die Verbindungen, welche bei der Entstehung Wärme absorbiren, nämlich das Stickoxydul und die salpetrige Säure, auch durch den Einflufs der Hitze zersetzbar sind, während das Stickoxyd und die Untersalpetersäure in der Hitze beständig sind.

Favre macht von seinen Resultaten eine interessante Anwendung auf die Bestimmung der Explosivkraft des Pulvers, welche sowohl durch die Menge der entbundenen Gase, als auch durch die im Augenblick der Explosion entwickelte Hitze bedingt ist. Der letztere Factor, welcher aus der Verbindungswärme der Kohle zu Kohlensäure und des Kali's aus dem Salpeter zu Schwefelkalium gebildet ist, wird dadurch sehr gemindert, dafs die ganze Verbindungswärme des Stickstoffs, Sauerstoffs und Kaliums zu Salpeter in Abzug kommt. 1 Gramm gewöhnlichen Pulvers entwickelt in Folge dessen nur 530 Wärmeeinheiten. Enthält das Gemenge aber chlorsaures Kali anstatt Salpeter, ist es $ClO_5KO + S + 2\ C$, anstatt $NO_5KO + S + 3\ C$, so gestaltet sich das Verhältnifs, obgleich nur 6 anstatt 8 Gasvolumen entbunden werden, doch weit günstiger; von 1 Gramm dieses Gemenges werden bei der Explosion 1328 Wärmeeinheiten entwickelt.

Aus den Versuchen von Favre und Silbermann hatte sich das calorische Aequivalent der schwefligen Säure = 39373 Einheiten ergeben. Die Verwandlung der gelösten schwefligen in Schwefelsäure nahm Favre im Calorimeter nach folgender Reaction vor: $SO_2 + x(HO) + Cl = ClH + SO_3 + (x-1)(HO)$. Es entsprechen dem Uebergang von 1 Aeq. schwefliger Säure in Schwefelsäure 27839 Einheiten; diefs giebt mit der vor-

hergehenden Zahl 67212 Einheiten für den Uebergang von 1 Aeq. natürlichen Schwefels in Schwefelsäure in verdünnter Lösung. Favre vermittelte diesen Uebergang direct durch Auflösen von Schwefel in unterchloriger Säure nach der Reaction : $S + 3\,ClO + x(HO) = SO_3 + 3\,Cl + x(HO)$. Es ergab sich das calorische Aequivalent der Schwefelsäure = 64110 Einheiten. Der Unterschied gegen den aus dem stufenweisen Uebergang hergeleiten Werth ist zu grofs, um allein in Beobachtungsfehlern seine Erklärung zu finden.

Ein Aequivalent unterschwefliger Säure mit unterchloriger Säure oxydirt, giebt zwei Aeq. Schwefelsäure, nach der Reaction $S_2O_2 + x(HO) + 4\,ClO = 2\,SO_3 + x(HO) + 4\,Cl$, und es entspricht diesem Uebergang eine Entwickelung von 93953 Wärmeeinheiten; diese von dem doppelten calor. Aequiv. der Schwefelsäure, also von 134420 abgezogen, erhält man das calor. Aequiv. der unterschwefligen Säure = 40467 Einheiten. Betrachtet man S_2O_2 als eine Verbindung von S mit SO_2 und zieht von 93953 die Zahl 27839, welche die bei dem Uebergang von SO_2 in SO_3 entbundene Wärme ausdrückt, ab, so bleibt 66114 als Oxydationswärme des in der unterschwefligen Säure enthaltenen Schwefeläquivalents zu Schwefelsäure. Da die Spaltung unterschwefliger Säure in schweflige Säure und ölartigen Schwefel eine Absorption von 1097 Einheiten für 1 Aeq. abgeschiedenen Schwefels giebt, dagegen 2707 Einheiten entbunden werden, wenn der Schwefel in pulverförmigem Zustande abgeschieden wird, so hat man folgende calorische Aequivalente :

66114 + 1097 = 67211 für Schwefelsäure aus ölartigem Schwefel
66114 — 2707 = 63407 für Schwefelsäure aus pulverförmigem Schwefel,

wie er aus den unterschwefligsauren Salzen abgeschieden wird. Der Schwefel, welcher nach Deville bei Behandlung von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff unaufgelöst zurückbleibt, entwickelt, wenn er zu Schwefelsäure verbrannt

wird, 64110 Einheiten, so dafs es scheint, als ob die beiden zuletzt erwähnten Arten des Schwefels einander ähnlich seyen.

Die calorischen Aequivalente der verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels verhalten sich demnach :

$$S + O : S + O_2 : S + O_3 = 20233 : 39373 : 67212 = 1 : 1{,}95 : 3{,}32$$

was nach Favre's Dafürhalten nicht viel abweicht von dem Verhältnifs der Sauerstoffäquivalente, nämlich 1 : 2 : 3.

Die auf ganz ähnlichem Wege erhaltenen calorischen Aequivalente der selenigen Säure und Selensäure mit den entsprechenden Oxydationsstufen des Schwefels zusammengestellt, geben folgende Vergleichung :

	Calor. Aeq.	Verhältn.		Calor. Aeq.	Verhältn.
SO_2	39374	1	SeO_2	23206	1
SO_3	67212	1,71	SeO_3	36360	1,56.

Die calorischen Aequivalente des Selens sind nahe halb so grofs, wie die entsprechenden des Schwefels, ähnlich wie sich oben die calorischen Aeq. der arsenigen und Arsensäure nahe halb so grofs, wie für die entsprechenden Oxydationsstufen des Phosphors ergeben hatten. Alle übrigen bekannten Erscheinungen sprechen dafür, dafs die Verwandtschaft des Arsens und Selens zum Sauerstoff beträchtlich geringer ist, als resp. diejenige des Phosphors und Schwefels.

Bei der Oxydation der Oxalsäure durch unterchlorige Säure zu Kohlensäure nach der Formel :

$$C_2O_3 + 3\ HO + ClO + x(HO) = 2\ CO_2 + Cl + (x+3)HO$$

ergab sich die Oxydationswärme von 1 Aequivalent Oxalsäure = 30140 Einheiten, und hiernach hat man folgende calorische Aequivalente :

	Calor. Aequiv.	Verhältnifs
$C + O$	14838	1
$C + O_{\frac{3}{2}}$	33410	2,25
$C + O_2$	48480	3,27

Das Verhältnifs dieser Aequivalente weicht beträchtlich von demjenigen der in die Verbindung tretenden Sauerstoffäquivalente ab.

Im Allgemeinen sind die Verbindungen aller Metalloïde mit Sauerstoff von Wärmeentwickelung begleitet. Eine Ausnahme hiervon bilden zunächst die Oxydationsstufen des Chlors, und es bietet sich sogleich die Bemerkung dar, dafs Chlor und Sauerstoff sich nicht direct verbinden können. Favre ist der Ansicht, dafs wenn man den Sauerstoff vorher in die Modification überführen könne, welche ihn für die directe Verbindung mit Chlor geeignet macht, man bei diesen Verbindungen ebenfalls Wärmeentwickelung wahrnehmen würde. Der Sauerstoff würde aber beim Uebergang in jene Modification Wärme binden und bei der Verwandlung in den gewöhnlichen Gaszustand eben so viel Wärme entwickeln. Die Wärmeentwickelung bei der Zerlegung der Oxydationsstufen des Chlors ist die bedeutendste Ursache der dabei auftretenden starken Explosionen, da die Gasentwickelung allein zur Erklärung derselben nicht ausreicht. Auch die Oxydationsstufen des Stickstoffs bilden von der obigen allgemeineren Regel eine Ausnahme, insofern mit steigender Oxydation abwechselnd Wärmebindung oder Wärmeentwickelung eintritt.

Bei den Oxydationsstufen des Phosphors, Arsens, Schwefels, Selens und der Kohle wachsen die calor. Aequiv. mit der Anzahl der Sauerstoffäquivalente, welche in die Verbindung eingehen, und bei den vier ersten Körpern nähert sich das Verhältnifs der calor. Aequiv. demjenigen der Sauerstoffatome. — Bei den Chlorverbindungen der Metalloïde hat sich ein solches annäherndes Verhältnifs nicht herausgestellt; auch mufs es auffallen, dafs die Chlorverbindungen der Metalloïde geringere calor. Aequiv. haben, als die Sauerstoffverbindungen, während bei den Metallen das Umgekehrte stattfindet.

Aus der Verbrennung der verschiedenen Modificationen, in welchen der Phosphor und Schwefel vorkommen, hat sich ergeben, dafs bei diesen Körpern der Uebergang aus einer Modification in die andere mit Wärmewirkung verbunden ist.

Bei dem Uebergang von 1 Aeq. gewöhnlichen Phosphors in den Zustand des amorphen rothen Phosphors werden 28246 Wärmeeinheiten entwickelt. Ebenso werden bei dem Uebergang von 1 Aeq. gewöhnlichen Schwefels in die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification 3102 Einheiten entwickelt. Noch bedeutender ist der Wärmeeffect, wenn der Schwefel sich zuvor nicht in dem gewöhnlichen, sondern in dem ölartigen Zustand befand.

Mechanische Wirkungen chemischer Kräfte. *)

Obgleich wir den Lesern der Annalen nicht Mittheilung machen können über die zahlreichen Arbeiten, die in jüngster Zeit über die calorische Maschine erschienen, d. h. die Maschine, in welcher erhitzte atmosphärische Luft als Bewegungsmittel verwendet wird, so können wir doch nicht umhin, eine unter obigem Titel erschienene Arbeit von Joule hier aufzunehmen, worin dieser geistreiche Physiker eine vergleichende Zusammenstellung des Nutzeffectes derjenigen Maschinen giebt, in welchen chemische Kräfte als letzte Ursache der Bewegung dienen.

Die Maschinen, welche ihre Bewegung chemischen Kräften verdanken, kann man in drei Klassen theilen. Die erste Klasse umfafst die bewunderungswürdigen Maschinen, in welchen chemische Kräfte unter Vermittelung der Lebenskraft wirken, die Kräfte des thierischen Organismus. Zur zweiten

*) Phil. Mag. [4] V, 1; Instit. 1853, 164.

Klasse gehören die Maschinen, in welchen die chemischen Kräfte unter Vermittelung electrischer Ströme thätig sind, wie z. B. in den gewöhnlichen electromagnetischen Maschinen; in den Maschinen der dritten Klasse wirken die chemischen Kräfte durch die Wärme, welche sie entbinden. Zu diesen sogenannten thermodynamischen Maschinen gehören die Dampfmaschinen, die von heifser Luft getriebenen u. s. w.

Die Art, wie sich die Muskelkraft in den lebendigen Maschinen entwickelt, ist noch in tiefes Dunkel gehüllt. Magnus war bestrebt, zu beweisen, dafs der Sauerstoff, welchen ein Thier einathmet, sich nicht unmittelbar mit dem Blute verbindet, sondern dafs er von dieser Flüssigkeit mechanisch zu den Capillargefäfsen fortgeführt wird und sich dann im Innern der Muskeln mit gewissen Substanzen zu Wasser und Kohlensäure verbindet. Die Kohlensäure wird an der Stelle des Sauerstoffs vom Blut aufgenommen und durch die Lunge ausgeathmet. Hiervon ausgehend, gelangt man mit Liebig zu der Ansicht, dafs bei jeder Anstrengung eines Thieres ein Theil der Muskelfaser sich mit Sauerstoff verbindet, und die ganze bei dieser Verbindung entwickelte Kraft in Muskelkraft umgesetzt wird, ohne einen Verlust in der Form von Wärme. Dieser Schlufs, gestützt durch Versuche, welche Joule in einer mit Scoresby gemeinschaftlichen Arbeit publicirt hat, beweist, dafs der thierische Organismus unter dem Gesichtspunkt der Kraftöconomie eine unendlich vollkommnere Maschine ist, als alle von Menschen erfundenen.

Die electromagnetische Maschine bietet einige Aehnlichkeiten mit der lebenden Maschine dar und nähert sich ihr durch den grofsen Antheil der chemischen Kraft, welche sie zu mechanischen Effecten wirklich nutzbar machen kann. Bezeichnet man mit a die Intensität des electrischen Stromes bei dem Ruhezustand der Maschine, mit b die Intensität, wenn

die Maschine in Bewegung ist, so ist $\frac{a-b}{a}$ der Antheil chemischer Kraft, welcher mechanisch nutzbar wird, $\frac{b}{a}$ der Antheil, welcher als Wärme verloren geht. Joule hat durch eigene Versuche gefunden, dafs Ein Gran Zink, welches in einer Daniell'schen Kette verzehrt wird, Ein Pfund Wasser um 0°,105 C. erwärmt, und dafs die Wärme, welche 1 Pfund Wasser um 1° erwärmt, einer mechanischen Kraft gleich ist, die 1389 Pfund auf 1 Fufs Höhe heben kann. Die Arbeit, welche der Auflösung von 1 Gran Zink in der Daniell'schen Batterie entspricht, ist daher gleich

$$A = \frac{145{,}8\,(a-b)}{a}.$$

Für die dritte Klasse der Maschinen sind die wichtigsten Vehikel der Kraft die Wasserdämpfe und die permanenten Gase. W. Thomson hat in einer ausgezeichneten Arbeit über die dynamische Theorie der Wärme bewiesen, dafs, wenn die bei der Zusammendrückung der elastischen Flüssigkeiten entwickelte Wärme äquivalent ist der bei diesem Acte aufgewendeten Kraft, der Wärmeantheil, welcher von einer vollkommenen thermodynamischen Maschine beliebiger Construction in mechanische Arbeit umgesetzt wird, gleich ist dem durchlaufenen Temperaturabstande, dividirt durch die höchste dabei vorkommende Temperatur, gerechnet vom absoluten Nullpunkt der Wärme an. Ist demnach in einer vollkommenen Dampfmaschine a die Temperatur des Kessels über dem absoluten Nullpunkt, b die absolute Temperatur des Condensators, so ist jener Wärmeantheil durch $\frac{a-b}{a}$, also durch einen ähnlichen Ausdruck, wie bei der electromagnetischen Maschine, gegeben.

Erwärmt 1 Gran Kohle beim Verbrennen 1 Pfund Wasser um 0°,908, so berechnet sich seine mechanische Kraft auf

1261,45 Fufspfund, so dafs nach Thomson's Formel die Arbeit einer thermodynamischen Maschine ausgedrückt ist durch:

$$A = \frac{1261,45\ (a-b)}{a};$$

es gilt dieser Ausdruck sowohl für die Luft- als für die Dampfmaschinen, wenn man sich bei letzteren die Expansion bis zur äufsersten Grenze getrieben denkt und von jedem Verlust durch Reibung oder durch nutzloses Entweichen der Verbrennungswärme der Kohle absieht.

W. Thomson hat zuerst auf die Vortheile aufmerksam gemacht, welche die Maschinen mit heifser Luft bieten wegen des grofsen Temperaturintervalls, innerhalb dessen sie functioniren können. Die zuerst von Joule angegebene Maschine, welche die von Thomson's Formel geforderten Vorzüge in sich vereinigt, besteht aus drei Theilen, einer Pumpe für Verdichtung der Luft, einem Recipienten und einem Expansionscylinder. In dem Recipienten, welchem die Luft durch die Verdichtungspumpe zugeführt wird, erhöht sich deren Spannung durch Einwirkung der Wärme; sie tritt dann in den Expansionscylinder, dessen Raumgehalt sich zu demjenigen der Verdichtungspumpe verhält, wie die absolute Temperatur der aus dem Recipienten austretenden Luft zu der Temperatur derselben beim Eintritt. Der Expansionsmechanismus schliefst den Abflufs aus dem Recipienten jedesmal ab, wenn so viel Luft ausgetreten ist, als Ein Pumpenstofs dem Recipienten zuführt. Auf diese Weise wird die Luft aus dem Expansionscylinder bei dem atmosphärischen Druck und der in obiger Formel durch b bezeichneten absoluten Temperatur austreten.

Als Beispiel wählt Joule eine Maschine, welche mit 15 Pfund atmosphärischem Druck auf den Quadratzoll und bei 10° Lufttemperatur arbeitet. Die Expansion erstreckt sich auf drei Viertel des Cylinders. Da die Wirkung der Ver-

dichtungspumpe sich umgekehrt verhalten mufs, wie die der Expansion, so durchläuft der Kolben der ersteren drei Viertel des ganzen Weges, ehe die Luft so weit verdichtet ist, um durch ihren eigenen Druck in den Recipienten zu treten. Die Temperatur, mit welcher sie dort eintritt, berechnet sich nach Poisson's Formel:

$$t' = t\left(\frac{V}{V'}\right)^{k-1}$$

zu 226°,44, der Druck beträgt 105,92 Pfund auf den Quadratzoll.

Nimmt man nun an, der Raumgehalt des Cylinders verhalte sich zu dem der Pumpe wie 4 : 3, so wird die Dichte der Luft in beiden Räumen wie 3 : 4 sich verhalten, wenn die Luftmenge im Recipienten constant bleiben soll. Die Temperatur des letzteren mufs daher auf 392°,8 erhalten werden, um dem Druck von 105,9 Pfund auf den Quadratzoll das Gleichgewicht zu halten. Die Luft, welche bei den eben angegebenen Verhältnissen von Temperatur und Druck in den Expansionscylinder einströmt, verläfst denselben bei dem atmosphärischen Druck und der Temperatur von 104°,5.

Bezüglich der Effectberechnung der Maschine ist es gleichgültig, ob man das in der Pumpe oder das im Expansionscylinder durchlaufene Temperaturintervall zu Grunde legt. Geht man von letzterem aus und verwandelt die angegebenen Temperaturen in absolute, indem man 273° zufügt, so erhält man für die Arbeit, welche bei der Verzehrung von 1 Gran Steinkohle entwickelt wird:

$$A = \frac{1261{,}45\ (665{,}6 - 377{,}5)}{665{,}6} = 546{,}9 \text{ Fufspfund.}$$

Um eine Dampfmaschine unter den möglichst günstigen Verhältnissen mit der oben behandelten Maschine zu vergleichen, nimmt Joule an, dafs der Dampf noch bei einer Spannung von 14 Atmosphären mit Sicherheit angewendet

werden könne. Diese Spannung entspricht zu Folge den Versuchen der französischen Academiker einer Temperatur von 197°,2, der Condensator werde auf 26°,7 erhalten. Man erhält, indem man diese Temperaturen wieder in absolute verwandelt, als die bei Verbrennung von 1 Gran Steinkohle entwickelte Arbeit

$$A = \frac{1261,45\ (470 - 299,4)}{470} = 457,76 \text{ Fufspfund.}$$

Es ist demnach die Maschine mit heifser Luft der Dampfmaschine an Leistung überlegen, selbst wenn man erstere unter mittleren, letztere unter den günstigsten Verhältnissen auffafst. Die Wärme der Luft, welche aus ersterer bei 104°,5 Temperatur entweicht, könnte noch auf unzählige Arten, unter Andern zur Heizung, nützlich gemacht werden.

Joule giebt am Schlusse seiner Arbeit noch einige Vorschläge, nach welchen man, um die theoretischen Vortheile der heifsen Luftmaschine möglichst zu realisiren, die Luft bei dem Uebergang aus der Verdichtungspumpe in den Expansionscylinder durch den Feuerraum selbst könne streichen lassen, damit sie die dort entwickelte Hitze in möglichster Vollständigkeit aufnehme.

Ueber die specifische Wärme gasförmiger Substanzen.

Regnault *) hat angefangen, die Resultate seiner vieljährigen Untersuchungen über die specifische Wärme gasförmiger Substanzen mitzutheilen.

Die specifische Wärme (stets für constanten Druck) der Gase scheint sich, früheren Resultaten Gay-Lussac's entgegen, mit der Temperatur nicht bemerkbar zu ändern. So

*) Compt. rend. XXXVI, 676.

fand Regnault für die specifische Wärme der atmosphärischen Luft, bezogen auf die des Wassers als Einheit :

zwischen	— 30 und +	10°	0,2377
„	+ 10 „	100	0,2379
„	+ 100 „	225	0,2376.

Bei Versuchen mit atmosphärischer Luft, bei welchen der Druck zwischen 1 bis 10 Atmosphären wechselte, fand Regnault die Quantitäten Wärme nahezu gleich, welche dieselbe Masse Gas bei dem Erkalten um gleichviel Grade abgiebt; dem Resultat der Versuche von Delaroche und Bérard entgegen scheint somit die specifische Wärme desselben Gewichts Gas unabhängig von der Dichtigkeit desselben zu seyn; doch will sich Regnault über diesen Punkt noch nicht definitiv aussprechen.

Er bestimmte weiter noch die specifischen Wärmen, für gleiche Gewichte und für gleiche Volume, folgender Gase und Dämpfe :

Einfache Gase.

	Specifische Wärme für gleiche		
	Gewichte	Volume	Spec. Gew.
Sauerstoffgas	0,2182	0,2412	1,1056
Stickstoffgas	0,2440	0,2370	0,9713
Wasserstoffgas	3,4046	0,2356	0,0692
Chlorgas	0,1214	0,2952	2,44
Bromdampf	0,05518	0,2992	6,39

Er hebt hervor, dafs die specifischen Wärmen des Sauerstoffgases, Stickgases und Wasserstoffgases, für gleiche Volume derselben, nahezu gleich sind, dafs aber Chlorgas und Bromdampf andere, obgleich auch unter sich nahezu übereinstimmende Zahlen ergeben.

Zusammengesetzte Gase.

	Spec. Wärme für gleiche		
	Gewichte	Volume	Spec. Gew.
Stickoxydulgas . .	0,2238	0,3413	1,5250
Stickoxydgas . .	0,2315	0,2406	1,0390
Kohlenoxydgas . .	0,2479	0,2399	0,9674
Kohlensäuregas . .	0,2164	0,3308	1,5290

	Spec. Wärme für gleiche Gewichte	Spec. Wärme für gleiche Volume	Spec. Gew.
Schwefelkohlenstoffdampf	0,1575	0,4146	2,6325
Schwefligsaures Gas . .	0,1553	0,3489	2,2470
Chlorwasserstoffgas . .	0,1845	0,2302	1,2474
Schwefelwasserstoffgas .	0,2423	0,2886	1,1912
Ammoniakgas	0,5080	0,2994	0,5894
Sumpfgas	0,5929	0,3277	0,5527
Oelbildendes Gas . . .	0,3694	0,3572	0,9672
Wasserdampf	0,4750	0,2950	0,6210
Alkoholdampf	0,4513	0,7171	1,5890
Aetherdampf	0,4810	1,2296	2,5563
Chloräthyldampf . . .	0,2737	0,6117	2,2350
Bromäthyldampf . . .	0,1816	0,6777	3,7316
Schwefeläthyldampf . .	0,4005	1,2568	3,1380
Cyanäthyldampf . . .	0,4255	0,8293	1,9021
Chloroformdampf . . .	0,1568	0,8310	5,30
Chlorelayldampf . . .	0,2293	0,7911	3,45
Essigätherdampf . . .	0,4008	1,2184	3,0400
Acetondampf	0,4125	0,8341	2,0220
Benzoldampf	0,3754	1,0114	2,6943
Terpentinöldampf . . .	0,5061	2,3776	4,6978
Dampf. v. Dreifach-Chlorphosphor	0,1346	0,6386	4,7445
Chlorarsendampf . . .	0,1122	0,7013	6,2510
Chlorsiliciumdampf . .	0,1329	0,7788	5,86
Zinnchloriddampf . . .	0,0939	0,8639	9,2
Chlortitandampf . . .	0,1263	0,8634	6,8360

Specifische Wärme des amorphen Phosphors.

Regnault *) bestimmte die specifische Wärme von amorphem Phosphor, welchen Schrötter bereitet hatte und

*) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 129.

der frei von der gewöhnlichen Modification des Phosphors war. Er fand für die specifische Wärme des amorphen Phosphors zwischen 15 uud 90° in zwei Versuchen 0,17051 und 0,16911, im Mittel 0,16981. Die specifische Wärme der gewöhnlichen Modification des Phosphors im festen Zustand hatte Regnault = 0,1740 zwischen — 78 und + 10°, Person = 0,1788 zwischen — 21 und + 7°, Regnault = 0,1887 zwischen + 10 und + 30° gefunden, die derselben im flüssigen Zustande E. Desains = 0,2006 zwischen 45 und 50°, und Person = 0,2045 zwischen 51 und 44°. Die specifische Wärme des amorphen Phosphors ist sonach kleiner als die der gewöhnlichen Modification.

Verdampfung des Wassers.

De la Rive's Ansicht, dafs die längst wieder verschwundenen Gletscher der Urzeit durch Verdampfung der Feuchtigkeit des über den Meeresspiegel emporgestiegenen Erdreichs und die mit dieser Verdampfung nothwendig verbundene Abkühlung erzeugt worden seyen, veranlafste Marcet *) zu einigen Beobachtungen über Verdampfung von Flüssigkeiten und die sie begleitende Temperaturerniedrigung. — Er fand, dafs der Luft offen ausgesetzte Flüssigkeiten stets kühler sind, als die umgebende Luft. Mit der Temperatur dieser letzteren nimmt der Unterschied zwischen der Temperatur der Luft und der Flüssigkeit zu. Er betrug 5 bis 6° bei 45° bis 50° Lufttemperatur, 1°,25 bis 1°,5 bei 20° bis 50° Lufttemperatur, nur wenige Zehntel eines Grades bei 0° bis 5° Lufttemperatur. — Die Geschwindigkeit der Verdampfung hängt von der Natur des Gefäfses ab. Wasser

*) Compt. rend. XXXVI, 339; Instit. 1853, 67.

und Alkohol verdampfen in glasirtem Porcellan schneller als in ähnlichen Gefäfsen von Glas oder Metall. Die Beobachtungen waren unter Umständen angestellt, unter welchen die Verschiedenheiten in Strahlung und Leitung keinen Einflufs äufsern konnten. — Parallel mit der Geschwindigkeit der Verdampfung geht auch die Temperaturerniedrigung, sie ist am Gröfsten in dem Porcellangefäfs. — Wenn alle sonstigen Umstände gleich sind, scheint die Geschwindigkeit der Verdampfung innerhalb gewisser Grenzen mit der Masse oder Tiefe der flüssigen Schichte zuzunehmen. — Wasser, welches so viel Kochsalz enthält, als das Meerwasser, verdampft langsamer und kühlt sich weniger ab, als reines Wasser. — Wasser oder Alkohol, welche über mit diesen Flüssigkeiten angefeuchtetem Sand in einer wenige Millimeter dicken Schichte stehen, verdampfen viel rascher, als die reinen Flüssigkeiten bei gleicher Oberfläche. Auch Sägespähne wirken ähnlich wie Sand, wenn auch in geringerem Grade. In Folge dieser Eigenthümlichkeit ist Wasser, welches mit Sand gemischt an freier Luft steht, immer einige Zehntel Grad kühler, als reines Wasser unter gleichen Umständen.

Ueber das Gefrieren des Wassers im luftverdünnten Raum und die dabei durch das Verdunsten des Eises erzeugte Kälte.

Schrötter *) hat hierüber zahlreiche Versuche angestellt.

13 bis 14 Grm. Wasser befanden sich in einem Uhrglas, welches auf einem Dreifufs von Platindraht auf einem andern doppelt so grofsen Uhrglas stand, das sich über einem mit

*) Wiener Acad. Ber. X, 527.

Schwefelsäure gefüllten Gefäfse befand. Das gröfsere Uhrglas schützte das kleinere vor den von der Schwefelsäure ausgehenden Wärmestrahlen, und die Schwefelsäure vor dem etwaigen Hineinspritzen von Wasser. In das Wasser tauchte ein sehr kleines Thermometer, welches mit Schwefelkohlenstoff, mit etwas Jod gefärbt, gefüllt war.

Bei raschem Auspumpen der Luft bis zu 4^{mm} Barometerstand waren schon nach 3 Minuten 13 Grm. Wasser, die ursprünglich 14° warm gewesen waren, nach vorgängiger Erkaltung auf — 1°, gefroren; als bis auf 6^{mm} Barometerstand ausgepumpt wurde, trat das Gefrieren nach 20 Minuten, bei Luftverdünnung bis zu 12^{mm} Barometerstand nach 35 Minuten ein.

Bei Luftverdünnung bis zu 18^{mm} Barometerstand erkaltete das Wasser, dessen anfängliche Temperatur 17° gewesen war, nach 30 Minuten auf 0°, nach weiteren 30 Minuten bis — 1°, welche Temperatur sich eine halbe Stunde lang constant erhielt. — Bei 15^{mm} Barometerstand sank die Temperatur von anfänglich 18° warmem Wasser in $1\frac{1}{2}$ Stunden auf — 3°.

Als der Cylinder eines Thermometers mit einem nassen Schwamm umgeben war, sank bei 40^{mm} Barometerstand die Temperatur von 14° auf — 10°.

Es bedarf mithin nicht einer so starken Luftverdünnung, um Wasser zum Gefrieren zu bringen, als es bisher angenommen wurde. In einem auf 18^{mm} Barometerstand verdünnten Raum gefrieren 13 bis 15 Grm. Wasser von 17° anfänglicher Temperatur in ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde.

Bei allen Versuchen, wo das Wasser in einem Uhrglas befindlich war, erkaltete das Wasser vor dem Gefrieren mehrere Grade unter 0°; bei dem Gefrieren stieg natürlich die Temperatur auf 0°. — Wenn Wasser in cylindrischen Gefäfsen, die unter 35^{mm} im Durchmesser hatten und 20^{mm}

hoch gefüllt waren, zu den Versuchen angewendet wurde, bildete sich oben eine Eisschichte, ehe das tiefer eingesenkte Thermometer auf 0° gesunken war; unter der zuerst entstehenden trüben Eisschichte bildete sich dann eine klare, die sich allmälig (manchmal erst hohle, mit der Spitze nach unten gekehrte hexagonale Pyramiden zeigend) bis zum Boden des Gefäfses erstreckte.

Ein Thermometer, dessen Cylinder mit einem nassen Schwamm umgeben worden war, zeigte in einem bis 3mm Barometerstand verdünnten Raum nach 1 Stunde — 22°, nach 2 Stunden — 25°, nach 5 Stunden 42 Minuten — 34°, und erhielt sich bei dieser Temperatur mehrere Stunden hindurch unverändert, bis fast alles Eis verdunstet war; die Temperatur der umgebenden Luft betrug 17°. Auch in mehreren andern ähnlichen Versuchen sank die Temperatur des Eises zuletzt, nach 8 bis 24 Stunden, auf — 30 bis — 34°. Eine raschere Temperaturerniedrigung zeigte sich, wenn der Cylinder des Thermometers, statt mit einem vorher benetzt gewesenen Schwamm, mit einer compacten Eishülle umgeben war. Diefs liefs sich erreichen, indem man in einem cylindrischen Metallgefäfs Wasser, in welches der Cylinder des Thermometers tauchte, mittelst einer Kältemischung gefrieren liefs, und dann nach schwachem Erwärmen des Metalls letzteres von dem gebildeten Eise ablöste. Ein so mit Eis umgebenes Thermometer sank in einem bis auf 4mm Barometerstand luftverdünnten Raume bei einer Temperatur der Umgebung von 14° innerhalb 15 Minuten auf — 26° und in den folgenden 10 Stunden auf — 32°, und ähnliche Resultate wurden bei anderen Versuchen erhalten. Als der Recipient durch Umgebung mit Schnee erkaltet gehalten wurde, fiel ein darin befindliches, mit Eis umgebenes Thermometer zuletzt bis — 42°.

Bei Anwendung von wasserfreier Phosphorsäure an der Stelle von Schwefelsäure, um das verdunstende Wasser zu

absorbiren, zeigte sich eine raschere und wohl auch stärkere Erkaltung. Ueber wasserfreier Phosphorsäure in einem auf 2mm Barometerstand luftverdünnten Raume sank ein mit Eis umgebenes Thermometer schon nach 45 Minuten bis auf — 31°, während ein neben demselben hängendes nicht unter 12° herabging.

Schrötter macht noch darauf aufmerksam, dafs man beliebige Körper durch Umhüllung mit Eis und Verweilenlassen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure bequem längere Zeit hindurch auf einer sehr niedrigen Temperatur erhalten kann.

Wärmeleitung.

Die experimentellen Untersuchungen über die Wärmeleitung in Metallen von Despretz und Langberg *) sind noch mit gewissen Unvollkommenheiten behaftet, welche Wiedemann und Franz **) in einer demselben Gegenstand gewidmeten Arbeit durch die folgenden Vorsichtsmafsregeln zu beseitigen bestrebt waren : 1) Die Stangen wurden dadurch mit einer möglichst gleichmäfsigen Oberfläche versehen, dafs sie galvanisch versilbert und die Silberflächen mittelst einer Bürste auf einen gleichen Grad der Politur gebracht wurden. Diejenigen Metalle, welche keine unmittelbare galvanische Versilberung zuliefsen, waren vorher auf galvanischem Wege mit einer sehr dünnen Kupferschichte überzogen, auf welche der dünne Silberüberzug dann präcipitirt wurde. 2) Die Temperaturen der an einem Ende constant erwärmten Stangen wurden im lufterfüllten und im luftleeren

*) Diese Annalen LVI, 189 nach Pogg. Ann. LXVI, 1.

**) Pogg. Ann. LXXXIX, 497.

Raume untersucht, um den kleinen, aus der Mittheilung der Wärme an die umgebende Luft entspringenden Fehler zu beseitigen. Zu dem Ende waren die Stangen in der Axe eines horizontal liegenden, luftdicht geschlossenen Glascylinders angebracht, und nur das Ende, welches der constanten Erwärmung ausgesetzt werden sollte, reichte durch eine Stopfbüchse aufserhalb des Glascylinders. Es war mit einer doppelten Hülle von Metallblech umgeben, deren Zwischenraum anhaltend von den Dämpfen siedenden Wassers durchströmt wurde. Länger als eine halbe Stunde war unter keinen Umständen erforderlich, um die Stange auf diese Weise auf eine vollkommen constante Temperatur zu bringen. 3) Die Temperatur des die Stangen umgebenden Mediums wurde dadurch constant erhalten, dafs der Glascylinder in ein Wasserbad gelegt war, gebildet aus einer grofsen Wanne von Zinkblech. Auf diese Weise blieb auch die Strahlung der Stangen in die Umgebung immer die nämliche. Bei den meisten Versuchen hatte das Wasserbad die constante Temperatur von 12°. 4) Die Temperaturen an verschiedenen Stellen der Stangen wurden mittelst eines Thermoelementes bestimmt. Dasselbe hatte möglichst kleine Dimensionen und kam nur mit einer sehr schmalen Fläche mit den Stangen in Berührung. Das Andrücken geschah möglichst gleichmäfsig und mit so starkem Druck, dafs der Ausschlag des Galvanometers durch stärkeres Andrücken nicht mehr gesteigert werden konnte. Endlich brauchte die Berührung nur wenige Secunden zu dauern, damit das Maximum des Ausschlags eintrat. Unter diesen Umständen war keine so grofse Ableitung von Wärme zu besorgen, dafs die Wärmevertheilung in der Stange dadurch wesentlich geändert werden konnte, und ferner konnten in dieser Zeit sich nicht vermöge der ungleichen inneren Structur der Wismuth- und Antimonstäbchen besondere Thermoströme ausbilden, welche sich in dem

einen oder anderen Sinne zu dem durch Erwärmung der Löthstelle erzeugten Strome addirten. Eine Glasröhre, welche durch eine Stopfbüchse in den die erwärmte Stange enthaltenden Glascylinder hineinreichte, trug an ihrem Ende das Thermoelement hebelförmig angesetzt, so dafs letzteres durch Drehen der Glasröhre um ihre eigene Axe an den Metallstab angedrückt wurde. Im Innern dieser Glasröhre gingen die beiden mit Schellack überzogenen Leitungsdrähte zum Galvanometer. 5) Das Galvanometer bestand aus einem kleinen magnetisirten Stahlspiegel und zwei beiderseits angebrachten Drahtrollen, deren Axen in eine Linie rechtwinklig gegen die Richtung fielen, welche der Erdmagnetismus dem Spiegel anwiefs.

Bei den Stangen von sehr geringer Leitfähigkeit hätte man innerhalb des Glascylinders keine deutlichen Beobachtungen mehr erhalten, da die ganze Strecke des merklichen Wärmeabfalls noch aufserhalb jenes Cylinders lag. Es wurde darum zunächst ein Kupferstab der Wirkung der Wärmequelle ausgesetzt. Sein in den Glascylinder reichendes Ende war hohl ausgedreht und in diese Bohrung wurden die schlechtleitenden Stangen in horizontaler Lage eingesteckt, so dafs sie eine Verlängerung des Kupferstabes bildeten und von diesem ihre Wärme erhielten.

Da nach Regnault's neuesten Untersuchungen die Intensität des in einem Thermoelement erregten galvanischen Stroms nicht in gleichem Verhältnifs zu der Temperaturerhöhung der Löthstelle steht, hielten es Wiedemann und Franz für erforderlich, den Gang eines Quecksilberthermometers mit den Ablenkungen des Galvanometers zu vergleichen. An den eben erwähnten Kupferconductor wurde in der Axe des Glascylinders ein 2 Centimeter langer und 5 Millimeter dicker Stahldraht befestigt. Er war zur Hälfte seiner Länge ausgebohrt, so dafs er das dünne cylindrische Gefäfs

eines in Zehntel Grade getheilten Quecksilberthermometers aufnehmen konnte. Der Zwischenraum zwischen dem Gefäfs des Thermometers und der Stahlhülle war mit Quecksilber ausgefüllt und das Thermometer mit Wachs festgekittet. Wurde nun der Kupferstab aufserhalb des Glascylinders erwärmt, so konnte man gleichzeitig das Steigen des Thermometers und die Ablenkungen des Galvanometers beobachten, wenn das Thermoelement die Stahlhülle an der Stelle berührte, welche der Mitte des Thermometergefäfses entsprach. Die so erhaltene Beobachtungsreihe gab durch Interpolation die folgenden zusammengehörigen Werthe. t sind die Temperaturüberschüsse des Thermometers über die Umgebung, α die entsprechenden Ablenkungen am Galvanometer:

t	α	Differenzen	t	α	Differenzen
0°	0	20	25°	109	23,5
5°	20	21,3	30°	132,5	24,5
10°	41,3	22,2	35°	157	24,5
15°	63,5	22,5	40°	181,5	25,5
20°	86	23	45°	207	

Es ist hierbei zu bemerken, dafs die Drahtrollen des Galvanometers von der Spiegelnadel immer so weit entfernt waren, dafs die Ablenkung nie mehr als 2° bis 3° betrug, also diese der Intensität des Stroms strenge proportional waren.

Bei jeder Stange wurde das Thermoelement, von dem kühleren Ende angefangen, in Abständen von 2 zu 2 Zollen aufgesetzt. Die niedrigste Temperatur war bei allen Versuchen die der Umgebung, nämlich 12°, die höchste Temperatur am andern Ende der Beobachtungsreihe aber, je nach dem Wärmeleitungsvermögen der Substanz, sehr verschieden. Welches jedoch diese Temperatur bei einer Stange seyn mochte, immer blieb der Quotient q der Summe eines Werthes aus der Beobachtungsreihe und des zweitfolgenden, dividirt

durch den dazwischen liegenden *) constant. Das Wärmeleitungsvermögen der untersuchten Substanzen änderte sich daher innerhalb der vorkommenden Temperaturunterschiede nicht. Offenbar bleibt jener Quotient der nämliche, wenn man alle Zahlen einer Beobachtungsreihe mit demselben Coëfficienten multiplicirt; der besseren Uebersicht wegen sind daher alle Temperaturangaben auf denselben Ausgangspunkt von 100 reducirt. Auch sind in die folgende Uebersicht nur die von Wiedemann und Franz mitgetheilten Mittelzahlen aufgenommen.

1) *im lufterfüllten Raume :*

	Silber	Kupfer	Gold	Messing	Eisen	Stahl	Platin	Neusilber	Messing	Zinn	Blei	Rose's Metall	Wismuth
Dicke	5mm	5mm	5mm	5mm	5mm	5mm	4mm,75	5mm	6mm,2	6mm,2	6mm,2	6mm	6mm
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	78,1	75,8	74,3	61,0	49,4	48,7	44,0	39,1	65,1	57,7	47,8	29,7	17,9
4	60,9	57,4	53,3	37,4	25,7	24,6	20,4	16,2	42,1	34,5	23,9	10,2	4,4
6	47,2	43,3	38,0	24,5	13,8	13,7	10,1	6,4	25,9	20,5	12,1	4,1	—
8	36,8	32,2	26,3	16,5	7,0	6,9	5,7	2,0	14,7	12,1	6,4	—	—
10	27,9	23,0	16,9	9,2	3,0	3,2	—	—	—	7,6	3,4	—	—
12	20,4	15,5	10,8	4,3	—	—	—	—	—	4,2	1,2	—	—
14	14,4	9,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
q	2,057	2,072	2,092	2,211	2,441	2,448	2,670	2,877	2,179	2,297	2,502	3,529	5,104

2) *im luftverdünnten Raume :*

	Silber	Kupfer	Gold	Messing	Eisen	Stahl	Platin	Neusilber	Messing	Zinn	Blei	Rose's Metall	Wismuth
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	—
2	86,4	82,0	82,9	78,0	67,1	64,0	64,2	63,1	79,2	73,2	65,2	60,1	—
4	73,9	68,8	67,5	59,5	44,5	41,7	42,2	38,0	61,2	54,2	43,1	36,2	—
6	63,5	56,8	53,7	46,0	29,6	26,9	29,0	24,0	47,0	39,5	27,2	22,9	—
8	53,9	45,3	43,3	35,0	19,0	17,2	20,2	15,8	35,2	28,5	17,6	15,6	—
10	45,5	35,0	33,6	27,0	12,6	10,9	13,4	8,9	25,8	20,5	10,7	8,5	—
12	38,4	25,6	23,8	20,5	—	—	9,6	5,6	19,1	14,2	5,6	5,3	—
14	31,6	—	16,0	15,5	—	—	—	3,3	12,3	8,9	—	—	—
q	2,020	2,025	2,032	2,070	2,172	2,176	2,181	2,246	2,063	2,099	2,176	2,502	—

Die Metalle ordnen sich nach dem Vorausgehenden bezüglich ihrer Leitfähigkeit folgendermafsen :

dünnere Stangen	dickere Stangen
Silber	Messing
Kupfer	Zinn
Gold	Blei
Messing	Rose's Metallgemisch
Eisen	Wismuth.
Stahl	
Platin	
Neusilber.	

*) Diese Annalen LXXXIV, 140.

Die Stangen aus Platin, aus Rose'schem Metall und aus Wismuth hatten keinen Silberüberzug erhalten. Doch darf man annehmen, dafs hierdurch keine bedeutende Differenz der Wärmeabgabe an die Luft entstand; namentlich wird diefs für die Versuche im lufterfüllten Raume gelten, da hier der bedeutendere Theil der Wärmeabgabe ohnehin auf Rechnung der directen Abgabe an die Luft kommt.

Nach den Formeln, welche die Fourier'sche Theorie der Wärmeleitung liefert, haben Wiedemann und Franz, indem sie zugleich die Galvanometerangaben mittelst der oben angegebenen Vergleichungstafel auf wirkliche Temperaturdifferenzen reducirten, die Werthe des Quotienten q und die relative Leitfähigkeit der verschiedenen Metalle, diejenige des Silbers zu 100 angenommen, berechnet. Geringe Aendederungen in dem Werthe von q haben, nach der Beschaffenheit der Formeln, bedeutenden Einflufs auf die Gröfse der berechneten Leitfähigkeit. Die Resultate sind folgende :

Metalle	Für den lufterfüllten Raum		Für den luftverdünnten Raum	
	q	l	q	l
Silber	2,0456	100	2,0145	100
Kupfer	2,062	73,6	2,0195	74,8
Gold	2,086	53,2	2,027	54,8
Messing . . : . . .	2,200	23,1	2,058	25,0
Messing (dicke St.) . .	2,154	24,1	2,051	23,0
Zinn	2,264	14,5	2,076	15,4
Eisen	2,393	11,9	2,144	10,1
Stahl	2,405	11,6	2,1395	10,3
Blei	2,445	8,5	2,149	7,9
Platin	2,597	8,4	2,163	9,4
Neusilber	2,772	6,3	2,201	7,3
Rose's Metall	3,434	2,8	2,441	2,8
Wismuth	4,565	1,8	—	—

Die Frage, ob die Leitungsfähigkeit der verschiedenen Metalle mit der Temperatur sich ändere und ob die an den Metallstangen in gleichen Abständen beobachteten Tempera-

turen von einer geometrischen Reihe abweichen, war von Langberg *) bejahend beantwortet worden.

Bei den Versuchen von Wiedemann und Franz zeigten die beim Eisen, Stahl, Blei, Rose's Metall und Wismuth gefundenen Zahlen eine unverkennbare Zunahme der Quotienten q mit steigender Temperatur, mit Sicherheit jedoch nur bei den im lufterfüllten Raume angestellten Versuchen. Da hierbei aufser einer Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit auch andere Einflüsse sich geltend gemacht haben konnten, brachten Wiedemann und Franz zur Erledigung der berührten Frage anstatt der Metallstangen einen weit schlechter leitenden Körper, eine Glasstange von 6mm Dicke, in den Apparat und lasen sowohl im lufterfüllten, als im luftverdünnten Raume die Temperaturen in Abständen von halben Zollen ab. Hierbei ergab sich :

	im lufterfüllten Raume		im luftverdünnten Raume	
x	t	q	t	q
0	73,5		90,2	
0,5	20,0	3,97	42	2,62
1	5,5		20	2,60
1,5	—		10	2,55
2	—		5,5	2,45
2,5	—		3,5	

Danach scheint mit zunehmender Temperatur die Leitungsfähigkeit der Körper für die Wärme abzunehmen.

Eine höchst interessante Zusammenstellung haben Wiedemann und Franz aus den von ihnen gefundenen Wärmeleitungsvermögen und den von Riefs, Becquerel und Lenz bestimmten Leitungsfähigkeiten derselben Körper für die Electricität gemacht :

---

*) Diese Annalen LVI, 192.

Körper	Leitungsfähigkeit für Electricität nach Riefs	nach Becquerel	nach Lenz	Leitfähigkeit für Wärme
Silber . . .	100	100	100	100
Kupfer . .	66,7	91,5	73,3	73,6
Gold . . .	59,0	64,9	58,5	53,2
Messing . .	18,4	—	21,5	23,6
Zinn . . .	10,0	14,0	22,6	14,5
Eisen . . .	12,0	12,35	13,0	11,9
Stahl . . .	—	—	—	11,6
Blei . . .	7,0	8,27	10,7	8,5
Platin . . .	10,5	7,93	10,3	8,4
Neusilber .	5,9	—	—	6,3
Wismuth . .	—	—	1,9	1,8

Das Wärmeleitungsvermögen einer Substanz unterscheidet sich hiernach von dem für die Electricität nicht mehr, als die für letzteres Vermögen von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe unter sich, und man kann daher den Satz aussprechen : *dafs die Metalle für Electricität und Wärme eine nahezu gleiche relative Leitfähigkeit besitzen.*

Tyndall *) hat die Leitungsfähigkeit einer grofsen Anzahl von Holzarten und mehrerer anderer organischen Körper für die Wärme mittelst eines äufserst sinnreichen Apparates gemessen. Ein galvanischer Strom, welcher mittelst Tangentenboussole und Regulator constant erhalten wurde, gab durch Erhitzung eines auf einem kleinen Raume mehrfach hin- und hergebogenen dünnen Platindrahtes die Wärmequelle ab. Zur vergleichenden Messung der Erwärmung, welche die zu untersuchenden Substanzen annahmen, diente ein aus Wismuth und Antimon gebildetes einfaches Thermoelement nebst zugehörigem Galvanometer. Zwei mit Quecksilber gefüllte Kammern standen einander in solchem Abstand gegenüber, dafs die zu untersuchenden Substanzen, welche sämmtlich in Würfelform ausgearbeitet waren, gerade dazwischen geschoben werden konnten. Die einander zugekehrten Seiten

*) Phil. Mag. [4] VI, 121.

jener Kammern waren aus Membranen gebildet, welche, ehe die gedachten Würfel eingeschoben waren, durch den Druck des Quecksilbers eine nach Aufsen convexe Form annahmen. Wurden dann die zu untersuchenden Substanzen eingeschoben, so trat immer eine gleichmäfsige und innige Berührung mit den Quecksilberkissen ein. Die eine dieser Quecksilberkammern nahm unmittelbar die Wärme von dem erhitzten Platindraht auf und gab sie an der Vorderseite an die eine Fläche des eingeschobenen Würfels ab. Die Vorderfläche der zweiten Kammer nahm die Wärme, welche durch die Masse des Würfels in einer gegebenen Zeit drang, auf und führte sie dem Thermoelement zu, welches mit seiner Löthstelle in diese Kammer reichte und nur durch einen membranösen Ueberzug vor dem Amalgamiren geschützt war. Tyndall liefs bei allen Versuchen, nachdem der zu prüfende Würfel eingeschoben war und man sich überzeugt hatte, dafs die Galvanometernadel auf Null stand, den galvanischen Strom genau eine Minute lang im Gang, und in demselben Momente, in welchem er denselben unterbrach, schlofs er den Stromkreis des Thermoelementes und beobachtete die erste Ablenkung am Galvanometer. Dann wurde der eingeschobene Würfel entfernt und die Abkühlung der Quecksilberkammern und des Thermoelementes bis zur genauen Rückkehr der Galvanometernadel auf Null abgewartet, ehe ein neuer Versuch vorgenommen wurde. Sowohl das Thermoelement als die zu untersuchenden Würfel waren auf Elfenbeinspitzen frei aufgestellt, um möglichst frei von dem wärmeleitenden Einflufs der Holzunterlage zu bleiben. Die Abkühlung nach jedem Versuche wurde mittelst Blasebälgen oder dadurch beschleunigt, dafs man auf einer über das Thermoelement gehaltenen Glasplatte einige Tropfen Aether verdampfen und die hierdurch abgekühlte Luft auf die erwärmten Theile herabsinken liefs.

Bei den Holzarten geschah die Untersuchung der Wärmeleitungsfähigkeit nach drei zu einander rechtwinkligen Richtungen, nämlich a) in Richtung der Fasern; b) senkrecht zur Richtung der Fasern, aber parallel den Jahresringen; c) senkrecht zu den Fasern und Jahresringen.

Die folgende Tafel enthält eine Uebersicht der bei verschiedenen Holzarten in den drei genannten Richtungen erhaltenen Ablenkungen der Galvanometernadel:

	a	b	c
Amerikan. Birke	35°	9°,0	11°,0
Eiche . . .	34°	9°,5	11°,0
Buche . . .	33°	8°,8	10°,8
Coromandelholz	33°	9°,8	12°,3
Quebec-Fichte	33°	10°,0	11°,0
Beef-wood . .	33°	10°,0	11°,4
Schwarzes Ebenholz .	32°	9°,5	10°,5
Ahorn (Vogel-auge-) . .	31°	11°,0	12°,0
Lanzenholz .	31°	10°,6	12°,1
Zebraholz . .	31°	8°,2	10°,0
Buchsbaum .	31°	9°,9	12°,0
Tamarindenholz	31°	11°,1	12°,1
Thekabaum .	31°	9°,9	12°,4
Rosenholz . .	31°	10°,4	12°,6
Mazatlanholz .	30°	10°,5	12°,5
Atlasholz . .	30°	11°,9	12°,3
Braziletto . .	30°	9°,2	11°,0
Heuschrecken-holz . . .	30°	10°,0	11°,0
Rubinholz . .	30°	10°,3	11°,2
Peruholz . .	30°	10°,7	11°,7
Königsholz .	30°	10°,3	11°,7
Pimpernufsholz	29°	10°,0	12°,0
Lärche . . .	29°	10°,0	11°,0
Prinzenholz .	29°	11°,1	13°,1
Green heart .	29°	11°,4	12°,6
Walnufs . .	28°	11°,0	13°,0
Hängeesche .	28°	11°,0	12°,0
Botany - Bay-Eiche . .	28°	9°,9	12°,4
Cacaoholz . .	28°	11°,9	13°,6
Madagascar Rothholz .	28°	10°,7	11°,3
Sandelholz .	28°	10°,0	11°,7
Tulpenbaum .	28°	11°,0	12°,1
Kampherholz .	28°	8°,6	10°,0
Olivenbaum .	28°	10°,5	13°,2
Gaffle-Tanne .	27°	10°,0	11°,0
Esche . . .	27°	9°,5	11°,5
Grünes Ebenholz . . .	27°	10°,5	12°,2
Schwarzeiche .	27°	8°,0	9°,4
Apfelbaum .	26°	10°,0	12°,5
Cam-wood .	26°	13°,4	15°,0
Eisenholz . .	26°	10°,2	12°,4
Kastanie . .	26°	10°,1	11°,5
Sycamore . .	26°	10°,6	12°,2
Pechtanne . .	25°	11°,8	12°,5
Honduras-Mahagony . .	25°	9°,0	10°,0
Brasilienholz .	25°	11°,9	13°,9
Eibenbaum .	24°	11°,0	12°,0
Ulme . . .	24°	10°,0	11°,5
Mafsholder .	24°	10°,0	12°,0
Portugies. Lorbeer . . .	24°	10°,0	11°,5
Kugelholz . .	24°	10°,0	11°,7
Spanisches Mahagony . .	23°	11°,5	12°,5
Schott. Tanne	22°	10°,0	12°,0
Lorbeer . .	22°	12°,0	15°,0

Die Leitungsfähigkeit ist in Richtung der Fasern bei allen Hölzern entschieden am Gröfsten. Ein Zusammenhang zwischen der Dichte und Wärmeleitungsfähigkeit giebt sich nicht zu erkennen. Die Amerikanische Birke ist ein leichtes Holz und leitet am Besten, Eiche und Coromandelholz gehören zu den schwersten Hölzern und leiten ebenfalls gut, Eisenholz, welches ein spec. Gewicht = 1,426 hat, steht tief in der Scale der Leitungsvermögen.

Eine Vergleichung der zweiten und dritten Columne zeigt, dafs das Leitungsvermögen in der Richtung rechtwinklig zu den Jahresringen durchaus gröfser ist, als parallel denselben. An jedem Punkt, welcher nicht gerade in die Axe des Stammes fällt, hat das Holz drei zu einander rechtwinklige Axen der Wärmeleitung : die Axe der besten Leitung parallel den Fasern, die der schlechtesten Leitung rechtwinklig zu den Fasern, aber parallel den Jahresringen. — Eine Vergleichung mit den von Savart aus den Tonschwingungen abgeleiteten drei Elasticitätsaxen lehrt, dafs die beiden Axensysteme der Richtung nach coincidiren, und dafs die Axe der besten Leitung mit derjenigen der gröfsten Elasticität, die der schlechtesten Leitung mit derjenigen der geringsten Elasticität zusammenfällt. Ebenso verhält es sich, wie Tyndall ohne weitere Versuche aus alltäglichen Erfahrungen ableitet, mit den drei Axen der Cohäsion und der Durchdringbarkeit durch Flüssigkeiten, welche sowohl der Richtung als ihren quantitativen Verhältnissen nach mit den Wärmeleitungsaxen zusammenfallen.

Bei der Untersuchung des Verhältnisses der Wärmeleitungsfähigkeit von Baumrinden zu derjenigen der entsprechenden Holzart erhielt Tyndall folgende Resultate :

	Ablenkung	Entsprechende Ablenkung bei Anwendung des Holzwürfels
Rinde des Buchbaumes .	7°	10°,8
„ „ Eichbaumes .	7°	11°,0
„ „ Ulmbaumes .	7°	11°,5
„ „ Fichtenbaumes	7°	12°,0

Würfel von Holz, Bergkrystall und Gyps gaben unter gleichen Umständen die Ablenkungen von 12°, 90° und 19°. Tyndall erörtert, von welchem Einflufs diese äufserst verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit auf die klimatische Beschaffenheit einer Gegend seyn müsse, je nachdem diese mit Wald bewachsen sey, oder eine mit Quarzsand bedeckte Bodenfläche den Sonnenstrahlen darbiete. Auch hebt der genannte Forscher hervor, welchen Schutz die geringe Wärmeleitungsfähigkeit des Holzes und mehr noch der Rinde den Gewächsen selbst gewähre. Auch die Hüllen der Thiere, sowie alle den äufsern Temperatureinflüssen blofsgestellten Theile seyen schlechte Wärmeleiter, wie unter andern folgende Messungen zeigen :

Substanz	Ablenkung
Wallrofszahn	16°
Elephantenzahn	17°
Fischbein	9°
Rhinoceroshorn	9°
Kuhhorn	9°

Würfel von Siegellack, Sohlleder, Bienenwachs, Leim, Gutta-percha, Caoutschouc, Haselnufskern, Mandelkern, Muskelfleisch vom Schwein und Kalb gaben gar keine Ablenkung unter denselben Umständen, unter welchen ein Würfel von Quarz die Galvanometernadel um 90° ablenkte.

Wärmestrahlung.

Es galt seither als eine ausgemachte Thatsache, dafs das Steinsalz alle Wärmestrahlen, dunkle wie leuchtende, gleich

vollständig durchlasse, und dafs von der auf diese Substanz fallenden Wärme nur der zurückgeworfene Antheil, etwa 0,077, für den Durchgang verloren gehe. Provostaye und Desains*) glauben sich durch wiederholte Versuche an 11 verschiedenen Steinsalzplatten überzeugt zu haben, dafs das Steinsalz dunkle Wärmestrahlen in etwas geringerer Menge durchläfst, als leuchtende, und dafs es ferner ein Ausstrahlungsvermögen besitzt, welches, wie diefs bei allen andern Substanzen der Fall ist, dem Absorptionsvermögen völlig gleich kommt.

Als Wärmequellen wandten die genannten Forscher eine Lampe und einen mit Oel gefüllten und nur wenig über 100° erwärmten Würfel von Kupferblech an. Die Resultate variirten zwar etwas bei den verschiedenen Steinsalzplatten; die folgenden Zahlen aber drücken etwa die mittleren Verhältnisse aus, welche sich herausstellten :

	Lampenwärme		Wärme von 105°	
	Ablenkung	Verhältn.	Ablenkung	Verhältn.
Directe Strahlung . .	17,7	0,90	17,5	0,836
Strahlung durch die Platte	15,9		14,55	

Auf die Seitenfläche eines Würfels, welche vorher mit schwarzem Papier überzogen war, wurden zwei gleich grofse Platten von Spiegelglas und Steinsalz fest aufgelegt und der Würfel etwas über 100° erwärmt. Die Strahlungen, welche die freie Papierfläche, das Glas und das Steinsalz der Thermosäule zusendeten, verhielten sich, wie 1,00 : 0,90 : 0,94. Da nun das Steinsalz von diesen dunklen Wärmestrahlen nur 0,835 durchläfst, so kommen 0,105 auf Rechnung seiner eignen Ausstrahlung.

Als die beiden Platten, anstatt auf schwarzes Papier, auf eine Platinfläche aufgelegt wurden, verhielten sich die Strah-

*) Compt. rend. XXXVI, 84 und 1073.

lungen des Glases und Steinsalzes, wie 0,90 : 0,30. In der letzteren kleineren Zahl drückt sich das geringe Ausstrahlungsvermögen des Platins aus, welchem das Steinsalz nicht wesentlich zu Hülfe kommen konnte, während die Glasfläche die durch unmittelbare Berührung empfangene Wärme reichlicher ausstrahlte. Bezeichnet ϱ den vom Steinsalz reflectirten, e den von ihm ausgesendeten, t den von ihm durchgelassenen Antheil der Wärmestrahlen, R das Reflexionsvermögen der Platinfläche, so ist die ganze Wärmewirkung Q durch das Steinsalz durch folgende Formel ausgedrückt:

$$Q = \frac{(1-R)t}{1-\varrho R} + e + \frac{e R t}{1-\varrho R}.$$

Da aber $R = 0{,}88$; $\varrho = 0{,}07$; $t = 0{,}835$, so erhält man $Q = 0{,}294$, was nahe genug mit dem durch den Versuch gefundenen Werth 0,30 übereinstimmt. Eine gleiche Uebereinstimmung fand sich, wenn die Fläche des Würfels anstatt mit Platin, mit gepulvertem Silber oder mit geschlagener Silberfolie überzogen wurde. Bei Anwendung eines Ueberzugs von Kienrufs ergab der Versuch 0,99, die Formel dagegen 0,94; allein hier konnte man zwischen der Steinsalzplatte und den Rufstheilchen keine Luftschicht mehr annehmen, was bei Aufstellung der Formel vorausgesetzt war. Auch die schlechte Leitfähigkeit des Kienrufses machte diesen Versuch etwas unsicher.

Für dunkle Wärme von etwa 100° scheint also das Steinsalz in der That ein Absorptionsvermögen von etwa 10 pC. zu besitzen.

Spätere Versuche, welche Provostaye und Desains *), zum Theil angeregt durch den Widerspruch Melloni's **), anstellten, dienten nur zur Bestätigung des obigen Resultates.

---

*) Compt. rend. XXXVII, 168.

**) Pogg. Ann. LXXXIX, 84; Compt. rend. XXXVI, 709.

Unter Anderem fanden sie, dafs Steinsalz unter allen Einfallwinkeln, welche kleiner als 30° sind, etwa 0,08 bis 0,09 der einfallenden Wärme zurückwerfe, und dafs unter einer Incidenz von 25° die Durchgangsfähigkeit des Steinsalzes beträgt

für leuchtende Wärme 0,91
für dunkle Wärme 0,83.

Die erste Zahl ergänzt sich mit der reflectirten Wärme zu 1, die letztere läfst auf ein Absorptionsvermögen von 0,08 bis 0,09 für die dunkeln Wärmestrahlen schliefsen.

In derselben Publication theilen Provostaye und Desains Messungen über die Reflexionsfähigkeit des Glases für die dunkle Wärme mit, da ihnen der gewöhnliche angenommene Werth nicht mit dem allgemein anerkannten Absorptionsvermögen von 0,90 zu harmoniren schien. Sie fanden, indem sie als Wärmequelle zuweilen einen mit Oel gefüllten Würfel von 180° Temperatur, zuweilen ein mit der Weingeistflamme auf 250° erhitztes Kupferblech anwendeten, folgende Resultate :

Einfallwinkel	Reflectirte Wärme	Berechnetes Emissionsvermögen	Durch den Versuch *) gefundenes Emissionsvermögen
0° 25°	0,10	0,90	0,90
60°	0,16	0,84	0,84
70°	0,25	0,75	0,75
75°	0,32	0,68	0,65

Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, eine vollständige. Dagegen mufs es auffallen, dafs man die erhaltenen Reflexionswerthe durch die bekannten Fresnel'schen Formeln nur unter der Annahme wiedergeben kann, dafs der Brechungscoëfficient der Wärmestrahlen von etwa 200° im Glase etwa = 1,95 sey, während doch die stärksten Analogieen dafür zu sprechen scheinen, dafs die dunkeln Wärme-

*) Ann. chim. phys. [3] XXII, 358.

strahlen ganz allgemein von geringerer Brechbarkeit sind, als die leuchtenden.

Herapath's Jodchininsalz.

Stokes und Haidinger *) haben die optischen Eigenschaften des von Herapath gefundenen schwefelsauren Jodchinins, über welches wir nach den Angaben des Entdeckers bereits Mittheilung in diesen Annalen **) gemacht haben, näher beschrieben. Wir lassen hier von Haidinger's Bemerkungen nur diejenigen folgen, welche unsere früheren Mittheilungen ergänzen :

1) *Körperfarbe* : Im gewöhnlichen Lichte in ganz dünnen Krystallplatten blafsroth, zwischen rosen- und ziegelroth, in dickeren Krystallen blafsolivengrün oder grünlich grau, bei zunehmender Dicke etwas gelblich. — Im polarisirten Lichte das Bild, dessen Schwingungen parallel der Axe gehen, blutroth bis schwarz, letzteres schon bei einer Dicke von 0,002 Zollen; das Bild, dessen Schwingungen rechtwinklig auf der Axe stehen, farblos bis blafsgrün.

2) *Oberflächenfarbe.* Das parallel der Axe schwingende Licht bei nahe senkrechtem Einfall grasgrün, bei gröfserem Einfallwinkel spangrün, entenblau, dunkel stahlblau.

Besonders hebt Haidinger hervor, dafs sein so vielfältig bestätigter Satz, wonach die Körper- und Oberflächenfarben des nach gleicher Richtung schwingenden Lichtes complementär sind, sich in der blutrothen Körperfarbe und der grasgrünen Oberflächenfarbe des von ihm sogenannten „Herapathits“ aufs Neue bewahrheite. Ferner bemerkt der

---

*) Pogg. Ann. LXXXIX, 250.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXIV, 149.

genannte Forscher, dafs sich im Herapathit die Farben des Jods und des Hydrochinons gemischt wiederfinden, wie aus folgender Zusammenstellung erhelle :

	Hydrochinon	Herapathit	Jod
Körperfarbe senkrecht zur Axe schwingend .	dunkelviolblau	grünlichweifs	gelb
Körperfarbe parallel der Axe schwingend . .	tiefdunkelviolblau	dunkelroth	gelb
Oberflächenfarbe parall. der Axe schwingend .	tombackbraun	grasgrün	blau

Herapath*) selbst ist es gelungen, Platten seines Salzes von gleichmäfsiger Dicke und vollkommen polarisirenden Eigenschaften bis zu 0,6 Zoll Länge und 0,4 Zoll Breite darzustellen. Die grofse Wichtigkeit, welches dieses Präparat als Ersatz der Turmalinplatten und Nichol'schen Prismen in optischer Beziehung zu gewinnen verspricht, möge es rechtfertigen, wenn wir die von Herapath angegebene Darstellungsmethode den Lesern der Annalen mit allem Detail mittheilen, um auf diese Weise zu möglichst rascher Verbreitung jenes Präparates beizutragen.

Es werden 50 Gran saures schwefelsaures Chinin in zwei Unzen Holzessigsäure vom spec. Gewicht 1,042 aufgelöst, sodann 2 Unzen Weingeist von 0,837 spec. Gewicht zugesetzt, und in die Lösung, welche vorher auf 55° erhitzt wurde, 50 Tropfen einer Jodlösung allmälig zugesetzt, die aus 40 Gran Jod in einer Unze rectificirten Weingeists gebildet ist. Die Mischung hat dann bei 11° ein spec. Gewicht von 0,986, welches gerade geeignet ist, damit die gröfsere Masse der kleinen Krystalle sich absetzt und nur die gröfseren dünnen Platten schwimmen bleiben. Die Lösung mufs vollkommen klar, von dunkler Weinfarbe seyn und dann bei 8° bis 10° in vollkommenster Ruhe der Krystallisation über-

*) Philos. Magaz. [4] VI, 346.

lassen werden. Jede Erschütterung, auch die gewöhnliche des Zimmers, hindert die Ausbildung gröfserer Krystalle; wenn die Temperatur auf 15° steigt, lösen sich die bereits gebildeten dünnen Platten wieder auf. Starke Verdampfung an der Oberfläche giebt zu Strömungen im Innern der Lösung Veranlassung, welche die Krystallisation stören; doch mufs die Oberfläche der Flüssigkeit grofs seyn, um einer hinlänglichen Zahl dünner Platten Raum zu geben. Herapath hing das Gefäfs, welches die Lösung enthielt, mittelst Fäden an einem ausgespannten Seile auf, oder setzte es auf einen Mauerpfeiler in ein Bett von Federn oder Watte.

Wenn sich dünne Platten an der Oberfläche bilden, so erlangen sie in 12 bis 24 Stunden die gehörige Ausbildung und Dicke. Herapath kittete die dünnen Glasplatten, auf welche die Krystalle zu liegen kommen sollten, mit etwas Siegellack in schiefer Richtung an einen Glasstab, um so gleichsam einen Schöpfer zu bilden, mittelst dessen er die Platten sorgfältigst aus der Flüssigkeit hob. Mittelst Fliefspapier wurde dann alle anhängende Mutterlauge, aber ohne die Krystallfläche zu berühren, möglichst fortgenommen, der Krystall dann meist noch einmal in kaltes destillirtes Wasser, welches etwas Jod enthielt, getaucht, hierauf abermals mit Fliefspapier und dann durch Hinstellen an die Luft, in einem kühlen Raum von 5° bis 10° Temperatur, getrocknet. Ferner wurde die Krystallplatte einige Zeit unter eine Glasglocke gesetzt, unter welcher sich ein Uhrglas mit etwas Jodtinctur befand, um einen dunkleren Ton anzunehmen und vollständiger zu polarisiren. Dauert aber diese Operation zu lang, oder steigt die Temperatur während derselben zu hoch, so verliert die Platte an Werth, indem sie dann allem durchgehendem Licht eine intensiv gelbe Färbung ertheilt.

Zuletzt blieb nur noch übrig, dem Krystall eine zweite Glasplatte aufzukitten, was, wie Herapath bemerkt, am

Zweckmäfsigsten mittelst einer ätherischen Lösung von Canadabalsam geschieht, welcher vorher etwas Jod zugesetzt wurde. Der reine Canadabalsam greift den Krystall an, indem er das Jod auszieht. — Herapath bemerkt, dafs er bei Beachtung aller angeführten Vorsichtsmafsregeln ein Dutzend „künstlicher Turmaline“ in einer Stunde präparirt habe, und er ist der Ansicht, dafs diese die natürlichen Turmaline bald verdrängen werden, da bei letzteren viel mehr Licht verloren gehe, als bei den Platten des Chininsalzes.

Optisch-chemische Untersuchungen.

Pasteur*) hat gefunden, dafs das Cinchonin durch Einwirkung der Wärme in eine isomere Verbindung von veränderten Eigenschaften verwandelt werden kann, welcher er den Namen *Cinchonicin* beigelegt hat. Um der Zerstörung dieser letzteren Verbindung durch die Einwirkung der Wärme vorzubeugen, erhitzt man schwefelsaures Cinchonin, welchem etwas Wasser und Schwefelsäure zugesetzt werden. Es bleibt dann, auch nach Austreibung alles Wassers, bei einer niedrigen Temperatur geschmolzen und verwandelt sich, wenn es drei bis vier Stunden bei 120° bis 130° erhalten wird, ganz in schwefelsaures Cinchonicin.

Ganz in der nämlichen Weise bewirkt man die Umwandlung des Chinins in eine isomere Base, welche Pasteur *Chinicin* genannt hat. — Beide Basen sind fast unlöslich in Wasser, sehr löslich dagegen in gewöhnlichem und in absolutem Alkohol; beide schlagen sich aus ihren Lösungen in Gestalt flüssiger Harze nieder; beide lenken die Polarisationsebene rechts ab.

*) Compt. rend. XXXVII, 110.

Die Widersprüche, welche seither in den Angaben der Chemiker bezüglich der Eigenschaften des Chinidins zu finden waren, hat Pasteur durch die Entdeckung aufgeklärt, dafs die unter diesem Namen behandelte Substanz fast immer ein Gemenge zweier Alkaloïde von verschiedenen Eigenschaften und in wechselndem Verhältnisse ist, welche der genannte Forscher nun durch die Namen *Chinidin* und *Cinchonidin* unterscheidet. Die erstere Base ist wasserhaltig, efflorescirend, mit dem Chinin isomer, lenkt die Schwingungsebene rechts ab und färbt sich bei successivem Zusatz von Chlor und Ammoniak grün. Das Cinchonidin dagegen ist wasserfrei, isomer mit dem Cinchonin, dreht die Schwingungsebene zur Linken, und giebt unter den angegebenen Umständen nicht grüne Färbung. Setzt man käufliches Chinidin nach frischem Umkrystallisiren warmer Luft aus, so effloresciren die Krystalle des eigentlichen Chinidins alsbald und stechen mattweifs gegen die klar gebliebenen Cinchonidinkrystalle ab.

Merkwürdig ist, dafs die beiden letztgenannten Basen, das Chinidin und Cinchonidin, sich unter gleichen Umständen, wie das Chinin und Cinchonin, in die nämlichen isomeren Verbindungen, das Chinicin und Cinchonicin, umsetzen. Das Drehvermögen der genannten sechs Basen verhält sich, wie folgt:

Chinin : stark links	Cinchonin : stark rechts
Chinidin : stark rechts	Cinchonidin : stark links
Chinicin : schwach rechts	Cinchonicin : schwach rechts.

Pasteur giebt diesem Verhalten folgende Auslegung: Das Chininmolekül ist zusammengesetzt, bestehend aus zwei optisch wirksamen Körpern, deren einer stark links, der andre schwach rechts ablenkt. Der letztere widersteht einer isomeren Umwandlung durch die Wärme und wirkt im Chinicin optisch fort, während der erstere Bestandtheil unwirksam geworden ist. Im Chinidin, dessen Molekül ebenfalls als zusammengesetzt anzusehen wäre, sind die beiden constituirenden Bestandtheile

rechtsdrehend, der eine stärker, der andre schwächer; der erstere wird durch Einwirkung der Wärme, bei welcher sich die Verbindung in Chinicin verwandelt, unwirksam, so gut wie der linksdrehende Bestandtheil des Chinins unter den nämlichen Umständen. Es ist nun nicht nöthig, die ganz entsprechenden Ansichten Pasteur's bezüglich der Umbildungen der Cinchoningruppe zu entwickeln.

Das *Chinoidin* ist nach Pasteur stets ein Zersetzungsproduct, welches sich aus dem Chinin, Cinchonin u. a. durch Einwirkung des Lichtes (schon in der vom Stamme getrennten Rinde beim Trocknen im Sonnenschein) oder erhöhter Temperatur bildet.

Pasteur*) fand noch Folgendes. Wenn man bei den oben beschriebenen Umwandlungen anstatt der schwefelsauren Salze des Chinins und Cinchonins sich der weinsauren Salze bedient und die Wirkung der Wärme über den Punkt fortsetzt, welcher Chinicin und Cinchonicin liefert, so wirft sich der modificirende Einflufs der Wärme endlich auf die Weinsäure. Weinsaures Cinchonin z. B. wird zuerst weinsaures Cinchonicin, das Cinchonicin verliert dann bei fortdauernder Erhitzung Wasser, färbt sich und verwandelt sich in Chinoidin. Die Weinsäure aber ist nach 5 bis 6 Stunden anhaltenden Erhitzens auf 170° C. theilweise zu Traubensäure geworden. Wenn die in dem Kolben enthaltene schwarze harzige Masse wiederholt mit siedendem Wasser behandelt, die Flüssigkeit filtrirt und nach dem Erkalten mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt wird, so fällt die Traubensäure als traubensaurer Kalk nieder. Das Cinchonicin wirkt bei dieser Umwandlung nicht durch seine optischen Eigenschaften, sondern nur in so fern mit, als es der Weinsäure Widerstandsfähigkeit gegen die Hitze verleiht. Der Weinsäureäther, eine Verbindung der

---

*) Compt. rend. XXXVII, 162.

Weinsäure mit einem optisch unwirksamen Körper, aber fähig eine höhere Temperatur zu ertragen, liefert unter Einwirkung der Hitze ebenfalls nicht unbeträchtliche Mengen von Traubensäure.

Die so erhaltene Traubensäure hat alle Eigenschaften der gewöhnlichen, namentlich ist sie in die starkdrehenden Rechts- und Linksweinsäure zerlegbar; und es folgt hieraus unmittelbar, dafs die Rechtsweinsäure, aus welcher ja die Traubensäure erhalten wurde, theilweise wenigstens überführbar ist in Linksweinsäure, während doch andrerseits noch niemals aus einem unwirksamen Körper ein optisch wirksamer künstlich dargestellt worden ist, und fast alle Producte des Pflanzenorganismus jene unsymmetrische Beschaffenheit nach Art der Weinsäure zeigen.

Aufserdem, dafs Pasteur unter den nämlichen Umständen, wie bei den beschriebenen Versuchen, auch die Linksweinsäure in spaltbare Traubensäure verwandelte, also die umgekehrte der obigen Umwandlung, nämlich die theilweise Ueberführung von Linksweinsäure in rechtsdrehende ausführte, erhielt er auch noch eine vierte Modification der Weinsäure.

Derselbe Procefs nämlich, welcher ihm Traubensäure aus Weinsäure lieferte, erzeugte auch eine Weinsäure, welche vollkommen krystallisirt und Salze giebt, die an Schönheit weder den weinsauren noch den traubensauren Salzen nachstehen, aber optisch unwirksam und nicht nach Art der Traubensäure in optisch wirksame Säuren spaltbar ist. Aus der Flüssigkeit nämlich, aus welcher man den niedergefallenen traubensauren Kalk sogleich abfiltrirt hat, setzt sich nach 24 Stunden eine Krystallisation von unwirksamem weinsaurem Kalk ab. Die Bildung der unwirksamen Säure geschieht auf Kosten vorher schon gebildeter Traubensäure; denn wenn traubensaures Cinchonin einige Stunden auf 170° erhalten wird, verwandelt sich ein grofser Theil in unwirksame Weinsäure.

Schliefslich bemerkt Pasteur, dafs, wenn dem Typus der vier Weinsäuren : der rechtsdrehenden, linksdrehenden, der Vereinigung beider zu Traubensäure, und der unwirksamen, sich in der Folge, wie höchst wahrscheinlich, noch eine grofse Anzahl anderer Verbindungen anschliefsen würde, man leicht auf Schwierigkeiten bezüglich der Spaltung der dritten dieser Modificationen in die beiden ersten, die rechts- und linksdrehende, hätte stofsen können. Diese Spaltung habe sich bei der Traubensäure ganz zufällig in dem Doppelsalze von Natron und Ammoniak dargeboten.

Ein allgemeines Verfahren aber der Spaltung ergebe sich nunmehr als Consequenz der Entdeckung des ganz ungleichen chemischen Verhaltens isomerer, aber optisch entgegengesetzt wirkender Substanzen gegen dritte optisch wirksame Körper, einer Entdeckung, welche in diesen Annalen*) bereits besprochen wurde. Bezüglich der Traubensäure haben das Chinicin und Cinchonicin diesen Dienst sehr vollständig geleistet. Bei Anwendung concentrirter Lösung von traubensaurem Cinchonicin besteht die erste Krystallisation immer zum gröfseren Theil aus dem linksweinsauren Salze, das rechtsweinsaure bleibt in der Lösung. Bei dem Chinicinsalze ist der Effect der umgekehrte. Pasteur hält dafür, dafs diese Methode der Verallgemeinerung fähig sei.

Bouchardat und Boudet**) haben das optische Drehungsvermögen einiger organischen Basen gemessen und bei dieser Gelegenheit auch die obige Erfahrung Pasteur's bestätigt gefunden, dafs die unter dem Namen Chinidin vorkommende Substanz keineswegs von einer durchgehends gleichartigen Beschaffenheit ist. — In der folgenden Uebersicht bedeutet ε den Gewichtsantheil der optisch wirksamen Substanz,

---

*) Diese Annalen, LXXXIV, 158.

**) Journ. Pharm. [3] XXIII, 288.

c den Gewichtsantheil des Lösungsmittels, δ die Dichte der Lösung, t die Temperatur, auf welche sich diese Dichte bezieht, (α) endlich das specifische Rotationsvermögen, für eine Säule von 100^{mm} Länge und für die Uebergangsfarbe :

Substanz	Lösungsmittel	ε	e	δ	t	(α)
Chinidin . . .	Alkohol	0,031357	0,968643	0,8567	—	109°,5 l.
Chinidin in Alkohol mit Salzsäure	Gesäuerter Alkohol	0,031357	0,968643	0,8567	13°	140°,7 „
Chinidin (nach Pasteur)	Absol. Alkohol	0,012703	0,987297	0,7839	13°	110°,9 „
Schwefels. Chinidin	Gesäuert. Wasser	0,03960	0,96040	1,01735	13°	136°,7 „
Schwefels. Chinidin	Gesäuert. Wasser	0,05	0,95	1,0277	—	90°,9 „
Codëin	Alkohol	0,06349	0,93651	0,8462	—	118°,2 „
Narcëin . . .	Alkohol	0,01572	0,98428	0,85426	—	6°,7 „
Picrotoxin . . .	Alkohol	0,03125	0,96875	0,8737	—	28°,1 „

Die Messung, welche Bouchardat und Boudet an dem Chinidin anstellten, welches sie von Merck in Darmstadt erhalten hatten, stimmt in ihrem Resultat mit der Messung Pasteur's so nahe überein, dafs die verschiedenen Beobachter offenbar eine gleichartige Substanz in Händen hatten*). Beträchtlich sind dagegen die Abweichungen des optischen Vermögens der beiden Proben von schwefelsaurem Chinidin, deren erste von Merck, die zweite von Henry und Delondre herrührte. — Das optische Verhalten dieses Chinidins ist übrigens dem des Chinins sehr ähnlich, da beide Substanzen zur Linken drehen und das Drehungsvermögen beider durch Zusatz von Säure verstärkt wird. Wenn man noch weiter in Anschlag bringt, dafs das Chinidin gerade wie das Chinin durch mit Jod versetztes Jodkalium gefällt wird, und der Niederschlag sich auf gleiche Weise unter dem Einflufs des Sauerstoffs färbt, so spricht diefs nach Bouchardat und Boudet für eine grofse Analogie zwischen Chinidin und Chinin.

*) Pasteur's Chinidin dreht die Polarisationsebene nach rechts (S. 210). D. R.

Zur Photographie.

Es ist früher in diesen Annalen *) mitgetheilt worden, auf welche Weise Nièpce de Saint Victor die Eigenschaften der Joddämpfe, sich nur auf den schwarzen Theilen einer Papierfläche niederzuschlagen, welche einen Kupferstich oder eine auf anderem Wege aufgedruckte Zeichnung enthält, benutzte, um Abdrücke von solchen Kupferstichen und dergl. auf mit Stärkekleister getränktem Papier darzustellen. Diese Abdrücke waren übrigens sehr vergänglicher Natur und erst neuerdings ist es Nièpce **) geglückt, eine Methode der Fixirung aufzufinden.

Man taucht das Papier oder die Glasplatte, auf welches das Jodstärkebild erhalten wurde, in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd; die Zeichnung verschwindet dann, indem an die Stelle der Jodstärke nunmehr Jodsilber tritt. Setzt man nun die Platte dem Lichte aus, so wird das empfindliche Jodsilber eher durch dasselbe afficirt, als das salpetersaure Silberoxyd, mit welchem der vorher weifs gebliebene Theil der Platte sich überzogen hat. Man bringt das Bild alsdann mit einer Lösung von Gallussäure zum Vorschein und fixirt mit unterschwefligsaurem Natron.

Nièpce bemerkt noch, dafs ein geschickter Photograph, Bayard, noch eine andere Anwendung von den Joddämpfen gemacht habe. Er lege den mit Joddämpfen imprägnirten Kupferstich auf eine mit empfindlicher Albuminschichte überzogene Spiegelplatte und bringe so negative Bilder hervor, von welchen er dann beliebig viele und sehr gelungene positive Abdrücke nehme, ohne dafs dem ursprünglich angewendeten Stich bei dieser Methode der geringste Schaden zugefügt werde.

---

*) Diese Ann. LXVIII, 200.

**) Compt. rend. XXXVI, 581.

Talbot*) hat sich seit längerer Zeit bemüht, Stiche auf Stahlplatten allein durch die Wirkung des Lichtes und chemischer Agentien, ohne Beihülfe des Grabstichels, zu erhalten. Die folgende Methode hat ihm, wenn auch nicht vollkommene, doch schon gute Resultate geliefert. Die Stahlplatte, welche für den Stich bestimmt ist, wird zunächst in Weinessig getaucht, welcher mit etwas Schwefelsäure versetzt ist; sie wird auf diese Weise geeignet gemacht, die photographische Schichte, womit sie überzogen werden soll, festzuhalten. Nachdem sie getrocknet und etwas erwärmt ist, wird jene lichtempfindliche Schichte, bestehend aus einer Mischung von Leim mit doppelt-chromsaurem Kali, aufgetragen und bei horizontaler Lage der Platte durch eine untergehaltene Weingeistlampe langsam getrocknet, bis die Oberfläche eine schöne, gleichmäfsig gelbe Farbe angenommen hat. Wenn man wolkenartige Streifen bemerkt, welche durch eine Art mikroscopischer Krystallisation hervorgebracht werden, so ist diefs ein Zeichen, dafs man verhältnifsmäfsig zu viel chromsaures Salz genommen hat, und man mufs von Neuem beginnen, indem man diesen Fehler verbessert.

Flache und durchscheinende Körper, wie Spitzen oder Pflanzenblätter, welche abgebildet werden sollen, kann man unmittelbar auf die lichtempfindliche Schichte auflegen. Von anderen Gegenständen, welche dazu sich eignen, mufs man erst ein positives Lichtbild auf dem gewöhnlichen Wege herstellen und dieses auf die Stahlplatte legen. Man läfst alsdann das volle Sonnenlicht eine bis zwei Minuten lang einwirken und sieht nach, ob man eine getreue Abbildung, welche gelb auf braunem Grunde erscheinen mufs, erhalten hat. Ist diefs der Fall, so wird die Platte eine bis zwei Minuten in kaltes Wasser gebracht, welches das Bild bleicht; dann taucht

*) Compt. rend. XXXVI, 780.

man es einige Augenblicke in Alkohol, läfst diesen dann abtropfen und das Bild in mäfsiger Wärme langsam trocknen. — Das Lichtbild ist nun fertig; es erscheint weifs auf braunem Grunde und tritt meist etwas erhaben hervor, da das Wasser an den durch das Licht veränderten Stellen das Chromsalz wegnimmt und die Leimschichte, indem es auch diese theilweise auflöst, aufquellen macht. Giefst man nun etwas verdünnte Salpetersäure auf, so wird diese zwar zunächst vorzugsweise auf die vom Lichte getroffenen Stellen einwirken, da hier das Wasser etwas vorgearbeitet hat. Sehr bald jedoch greift sie auch die übrigen Theile der Platte an, und sie ist darum zur Herstellung einer scharfen Gravirung so wenig geeignet, wie die meisten anderen Flüssigkeiten, welche den Stahl angreifen. Glücklicherweise hat das Platinchlorid die Eigenschaft, die Leimschichte unverletzt zu lassen, den Stahl dagegen anzugreifen; doch mufs es, wenn die Gravirung gut werden soll, sehr genau mit einem bestimmten Verhältnifs Wasser gemischt sein. Am Besten stellt man erst eine vollkommen gesättigte Lösung von Platinchlorid dar, fügt dann noch ein Viertel des Volums Wasser zu, und corrigirt den Concentrationsgrad mittelst einiger Proben. Man giefst nun von dieser Lösung eine äufserst dünne Schichte auf die horizontal gelegte Stahlplatte; nach zwei Minuten sieht man das weifse Lichtbild sich schwärzen, ein Zeichen, dafs die Auflösung des Stahls begonnen hat. Man wartet dann noch zwei Minuten, läfst dann die Platinlösung ablaufen, trocknet mit Fliefspapier, wascht mit Wasser, welches Kochsalz aufgelöst enthält, und indem man mit einem feuchten Schwamme kräftig reibt, entfernt man die ganze Leimschichte und es kommt nun der erhaltene Stich deutlich zum Vorschein.

Talbot bespricht noch eine Methode, nach welcher er auf die Fläche der abzubildenden Gegenstände sehr zarte Schattirungen zu bringen wufste. Er bedeckte nämlich die

lichtempfindliche Schichte der Stahlplatte zuerst mit einem Kreppschleier oder schwarzer Gaze und setzte sie der Sonne aus. Die Platte überzieht sich dadurch mit einer grofsen Menge feiner dunkler Linien. Wenn man nachher einen Gegenstand ebenfalls im Sonnenlicht sich abbilden läfst, so werden die Linien in den hellen Parthieen, wo das Licht fortwährend stark einwirken konnte, wieder zerstört und bilden zuletzt nur in den dunklen Räumen eine um so zartere, feinere Schattirung, je feiner der Krepp war, womit man die Platte bedeckte. Wenn man das Zeug mehrfach übereinanderlegt, kann man vielfach sich kreuzende, dunkle Linien erhalten.

Durch die vorstehende Mittheilung Talbot's wurde Niépce de Saint Victor *) bewogen, die Versuche, welche er nach dem Vorgange seines Oheims, N. Niépce, zu dem nämlichen Zwecke, der Gravirung von Stahlplatten unmittelbar durch den Einflufs des Lichtes, gemeinschaftlich mit Lemaitre angestellt, bekannt zu machen. Er sagt: „Nachdem die Stahlplatte mit Kreide geputzt ist, giefst man eine Lösung von 1 Theil Salzsäure in 20 Theilen Wasser darauf, wascht dann wieder mit Wasser ab und trocknet. Hierauf trägt man mittelst einer mit Leder überzogenen Walze eine Schichte von in Lavendelessenz gelöstem Asphalt (Judenpech, bitume de Judée) auf die polirte Platte, trocknet bei mäfsiger Wärme und hält dann die Platte vor Licht und Feuchtigkeit geschützt.

Man legt dann ein auf Albumin oder auf wachsgetränktem Papier dargestelltes positives Lichtbild des Gegenstandes, von welchem man eine Gravirung zu erhalten wünscht, auf die Platte und läfst das Licht einwirken, etwa eine Viertelstunde bei directer Sonne, oder eine Stunde bei diffusem Tageslicht. Als Lösungmittel der Firnifsschichte wendet man

*) Compt. rend. XXXVI, 908.

eine Mischung von 3 Theilen rectificirtem Naphtaöl und 1 Theil Benzin an, entfernt zuletzt das Lösungsmittel mit Wasser und trocknet.

Um das entstandene Lichtbild zu graviren, bedient sich Lemaitre einer Lösung von 1 Raumtheil Salpetersäure in 8 Raumtheilen Wasser und 2 Raumtheilen Alkohol. Letzterer hat die Wirkung, dafs das Aetzmittel die Platte sogleich angreift, sobald es darauf kommt. Nachdem es kurze Zeit gewirkt hat, nimmt man es weg, wascht und trocknet. Nachdem man eine Wolke von feinem Harzstaub über die Platte hat niederfallen lassen und durch Erwärmen das Harz zum Schmelzen gebracht hat, ist der Firnifs auf den nicht zu ätzenden Theilen der Platte nun dergestalt befestigt, dafs man das Aetzmittel unbesorgt längere Zeit kann einwirken lassen und eine hinreichend tiefe Gravirung des Lichtbildes erhält.

Chevreul*) bemerkt zu dieser Publication von Niépce, dafs es von Interesse sei, zu wissen, ob der Asphaltfirnifs sich allein durch den Einflufs des Lichtes, oder unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft verändere, wie letzteres bei den meisten gefärbten Stoffen der Fall sey.

Lerebours, Barreswil und Lemercier**) haben Lichtbilder auf lithographischen Stein übertragen, indem sie diesen mit Asphaltfirnifs überzogen, mit einem negativen Lichtbild bedeckten, die Sonnenstrahlen einwirken liefsen, den Firnifs an den vom Licht betroffenen Stellen mittelst Aether wegnahmen und übrigens den Stein nach den gewöhnlichen Methoden der Lithographie behandelten.

Bertsch***) bemerkt, dafs er entdeckt habe, worauf das häufige Mifslingen der Collodionbilder und der Lichtbilder

---

*) Compt. rend. XXXVI, 911.

**) Inst. 1853, 164.

***) Compt. rend. XXXVII, 135.

überhaupt, bei Anwendung sehr empfindlicher Reagentien, beruhe. Die Ursache sey eine Reduction, welche die Silbersalze nicht selten auch in den vor dem Licht vollkommen geschützten Räumen noch vor dem Einbringen in die dunkle Kammer erleiden, eine Reduction, welche durch in der Luft verbreiteten freien Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe oder Dämpfe ätherischer Oele, kurz aller Körper, welche leicht Wasserstoff abgeben, veranlafst werde. Wo kurz vorher Anstriche mit Oelfarbe oder Terpentinfirnifs gemacht worden seyen, könne man mit Sicherheit auf dergleichen reducirende Wirkungen rechnen. Um ihnen zu begegnen, genüge es, etwas Chlor in dem Raume zu verbreiten, in welchem man die photographischen Arbeiten vornehme.

Heilmann*) hat einen besonderen Linsenapparat construirt, um mit Hülfe desselben aus dem negativen Bild unmittelbar positive Bilder in beliebig vergröfsertem oder verkleinertem Mafsstabe zu erhalten.

Kingsley**) hat mittelst der neuen, so sehr beschleunigten Methoden der Photographie gute Abbildungen in dem Kalklicht-Mikroscop erhalten. Ein negatives Bild von 6 Zoll Durchmesser bildete sich in Einer Minute vollkommen aus. Kingsley beschreibt das von ihm zum Zwecke der Photographie besonders eingerichtete und verbesserte Gasmikroscop näher.

---

*) Compt. rend. XXXVII, 136.

**) Phil. Mag. [4] V, 459.

B. Chemie.

a. Unorganische Chemie.

Ueber eine neue Oxydationsstufe des Wasserstoffs und ihr Verhältnifs zum Ozon.

Der riechende, mit stark oxydirenden Eigenschaften begabte Körper, welcher bei der Electrolyse von Wasser entsteht, wurde von Schönbein als identisch mit demjenigen betrachtet, welcher durch die Einwirkung electrischer Funken auf Sauerstoff sich bildet, und mit letzterem unter dem Namen *Ozon* begriffen, der auch einer bei Einwirkung von Phosphor auf sauerstoffhaltige Luft sich bildenden Substanz beigelegt wurde *). Williamson suchte schon früher zu zeigen **), dafs das auf electrolytischem Wege dargestellte s. g. Ozon von den auf die beiden andern Arten entstehenden Substanzen verschieden ist, und dafs das erstere eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sey; er folgerte dies daraus, dafs durch die Electrolyse von schwefelsäurehaltigem Wasser oder der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entwickeltes ozonhaltiges Sauerstoffgas, durch Ueberleiten über Chlorcalcium getrocknet, unter Verlust seiner auf dem Ozongehalt beruhenden auszeichnenden Eigenschaften Wasser bildet, wenn es durch eine glühende Röhre geleitet wird.

Baumert ***) hat jetzt das auf electrolytischem Wege entstehende Ozon auf das Genaueste untersucht. Es bildet sich bei der Electrolyse von Wasser, dem man, zur Erhöhung seiner Leitungsfähigkeit, die verschiedenartigsten Substanzen — Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure u. a. — zu-

*) Ueber frühere Ansichten vergl. Williamson's Abhandlung über die Ozontheorie in diesen Annalen LXI, 13.

**) Diese Annalen LIV, 127 und in der eben angeführten Abhandlung.

***) Pogg. Ann. LXXXIX, 38.

gesetzt hat. Am reichlichsten ist der bei der Electrolyse des Wassers sich entwickelnde Sauerstoff mit Ozon beladen, wenn dem Wasser schwefelsäurehaltige Chromsäure zugesetzt ist. Dafs dieses Ozon Sauerstoff und Wasserstoff enthält, bewiefs Baumert in der Weise, dafs er das getrocknete ozonhaltige Sauerstoffgas durch eine lange enge Röhre streichen liefs, deren innere Wandungen mit einem hauchartigen Anflug von wasserfreier Phosphorsäure beschlagen waren (was am leichtesten durch einen trocknen Luftstrom geschieht, welcher das eben gebildete Verbrennungsproduct des Phosphors durch die Röhre treibt); die Phosphorsäure bleibt unverändert, bis man die Mitte der Röhre erhitzt, wo das Ozon zersetzt wird und das entstehende Wasser die Phosphorsäure auflöst. — Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Ozons schlug Baumert folgenden Weg ein. Er liefs den electrischen Strom auf chromsäurehaltiges Wasser in einer Vorrichtung einwirken, dafs das Sauerstoffgas getrennt von dem gleichzeitig freiwerdenden Wasserstoffgas sich entwickelte; das ozonhaltige Sauerstoffgas wurde behufs des Trocknens durch reine Schwefelsäure und über mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein geleitet, dann durch einen mit concentrirter Jodkaliumlösung und einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat. In der Jodkaliumlösung schied der mit den Elementen des Wassers zu Ozon verbundene Sauerstoff eine äquivalente Gewichtsmenge Jod ab (dieses freie Jod wirkt später auf das entstehende Kali unter Bildung von jodsaurem Kali und Jodkalium ein, wird aber auf den Zusatz von Salzsäure seiner ganzen Menge nach wieder in Freiheit gesetzt); das durch den Gasstrom der Jodkaliumlösung entzogene Wasser wurde in dem mit Schwefelsäure gefüllten Apparate zurückgehalten. Die Menge des mit den Elementen des Wassers zu Ozon verbundenen Sauerstoffs wurde aus der Menge des dadurch ausgeschiedenen Jods bestimmt,

und diese Bestimmung nach den Principien der von Bunsen*) angegebenen Methode ausgeführt. Die Menge des bei einem Versuch zersetzten Ozons ergab sich aus der Gewichtszunahme, welche der Jodkaliumapparat und der Schwefelsäureapparat zusammen (nachdem der darin enthaltene Sauerstoff durch atmosphärische Luft ersetzt war) nach Beendigung des Versuchs zeigten. Alle Theile des Apparats, mit welchen Ozon in Berührung kam, mufsten wegen der zerstörenden Wirkungen des Ozons auf organische Substanzen durch Zusammenschmelzen oder Einschleifen der einzelnen Glasröhren verbunden werden. Doch ist selbst bei der Electrolyse von Wasser, worin schwefelsäurehaltige Chromsäure aufgelöst ist, die Menge des sich bildenden Ozons nur gering, etwa 1 Milligramm Ozon auf 10 Liter Knallgas; ein Strom des so mit Ozon beladenen Sauerstoffs giebt mit Ammoniakgas weifse Nebel von salpetersaurem Ammoniak.

Baumert ermittelte auf diese Art die Zusammensetzung des auf electrolytischem Wege gebildeten Ozons zu HO_3 :

	berechnet	gefunden	
Wasserstoff	4,00	4,34	3,76
Sauerstoff	96,00	95,66	96,24
	100,00	100,00	100,00.

Der Zusammensetzung nach könnte man das Ozon für eine Säure halten, aber die Bildung salzartiger Verbindungen desselben gelang nicht. Auf die Metalloxyde der Magnesiagruppe scheint es ohne Einwirkung zu seyn; Quecksilber oxydirt es, ohne sich mit dem gebildeten Oxyd zu vereinigen; den Farbstoff des Lackmus zerstört es ohne vorhergehende Röthung; an leicht oxydirbare Substanzen giebt es, unter Ausscheidung von Wasser, leicht Sauerstoff ab.

---

*) Diese Ann. LXXXVI, 265.

Von diesem electrolytisch dargestellten Ozon, einem Wasserstoffhyperoxyd, ist der gleichfalls als Ozon bezeichnete Körper verschieden, in welchen reines Sauerstoffgas durch die Einwirkung electrischer Funken übergeführt wird und der als eine allotropische Modification des Sauerstoffs zu betrachten ist. Baumert entwickelte durch Electrolyse von verdünnter Schwefelsäure, die etwas Eisenvitriol enthielt, Sauerstoffgas; er leitete dieses, getrennt von dem sich abscheidenden Wasserstoff, zum Trocknen durch Schwefelsäure, zur Beseitigung von Ozon und etwa darin vorhandenem Wasserstoff durch eine glühende Glasröhre, zur vollständigen Befreiung von Ozon über Jodkaliumstücke und zum vollständigen Trocknen durch staubige Phosphorsäure; das so von Ozon und Wasserdampf befreite Sauerstoffgas strich dann durch eine Glasröhre, in welche Platindrähte eingeschmolzen waren, zwischen denen man electrische Funken (von einer kräftigen Inductionsspirale in rascher Aufeinanderfolge geliefert) überschlagen lassen konnte. Unter dem Einflufs der electrischen Funken wurde das Sauerstoffgas ozonisirt und erhielt es die Eigenschaft, aus Jodkaliumlösung Jod abzuscheiden; diese Eigenschaft wie den penetranten Geruch des Ozons verlor das so veränderte Sauerstoffgas wieder, wenn man es durch eine auf etwa 200° erwärmte Glasröhre hindurchstreichen liefs.

Ueber den Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

H. Rose hat seine Untersuchungen über das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsauren Salzen *) fortge-

*) Vergl. diese Ann. LXXXIV, 216.

setzt, und namentlich die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit Silberoxyd *) und mit Eisenoxyd **) untersucht.

Werden concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte salpetersauren Silberoxydes und einfach-borsauren Natrons in der Kälte mit einander vermischt, so entsteht ein schmutziggelber käsiger Niederschlag, welcher, wenn er ohne ausgewaschen zu werden zwischen Fliefspapier ausgeprefst wird, fast ganz aus einfach-borsaurem Silberoxyd $AgO, BO_3 + HO$ besteht, dem nur sehr wenig freies Silberoxyd beigemengt ist. Bei dem Auswaschen dieses Niederschlags mit kaltem Wasser wird fast alle Borsäure entzogen, doch geht auch Silberoxyd in Lösung über; in einem längere Zeit ausgewaschenen Präparate wurden 6 At. Silberoxyd auf 1 At. Borsäure gefunden. — Bei dem Mischen kochender concentrirter Lösungen von einfach-borsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd entsteht sogleich ein brauner Niederschlag, welcher beim Kochen mit der Flüssigkeit noch dunkler wird und nur aus Silberoxyd besteht.

Bei Mischung concentrirter Lösungen gleicher Atomgewichte salpetersauren Silberoxydes und zweifach-borsauren Natrons (gewöhnlichem Borax) in der Kälte entsteht ein weifser Niederschlag, welcher, zwischen Fliefspapier ausgeprefst, annähernd die Zusammensetzung $3\,AgO, 4\,BO_3$ zeigte; bei dem Auswaschen des weifsen Niederschlags mit kaltem Wasser bräunte er sich oberflächlich, und die Zusammensetzung näherte sich dann der Formel $4\,AgO, 5\,BO_3$. — Bei Mischung kochender concentrirter Lösungen beider Salze nach gleichen Atomgewichten entsteht eine weifse, aber bald schmutziggrau werdende Fällung, welche, zwischen Fliefspapier aus-

*) Pogg. Ann. LXXXVIII, 482.

**) Pogg. Ann. LXXXIX, 473.

gepreſst, die Zusammensetzung AgO, BO_3 + HO ergab. Wird aber die Mischung der kochenden Lösungen im Kochen erhalten, so färbt sich der graue Niederschlag braun und dann schwarzbraun und ist nach dem Auswaschen mit heiſsem Wasser reines Silberoxyd, was nur etwas Kohlensäure aus der Luft aufgenommen hat.

Bei der Fällung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak mit überschüssigem einfach-borsaurem Natron in der Kälte entstand ein voluminöser hellbrauner Niederschlag, welcher, nicht ausgewaschen, sondern zwischen Flieſspapier gepreſst und bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung 4(Fe_2O_3, BO_3 + HO) + (NaO, BO_3 + 2 HO) ergab. Rose betrachtet ihn als ein wahres Doppelsalz, weil derselbe beim Trocknen an der Luft keine Kohlensäure anzog; der Niederschlag wurde durch Auswaschen mit kaltem Wasser dunkler, verlor das Natron und viel Borsäure, und seine Zusammensetzung entsprach dann nach dem Trocknen bei 100° der Formel (Fe_2O_3, BO_3 + HO) + 5 (Fe_2O_3, HO). — Bei dem Fällen des schwefelsauren Eisenoxyd-Ammoniaks mit überschüssigem zweifach-borsaurem Natron in der Kälte entstand gleichfalls eine hellbraune voluminöse Fällung, bei 100° getrocknet 4 (Fe_2O_3, BO_3 + HO) + (NaO, 2 BO_3 + 5 HO), welche durch Auswaschen mit kaltem Wasser und nachheriges Trocknen bei 100° zu (Fe_2O_3, BO_3 + HO) + 8 (Fe_2O_3, HO) wurde.

Ueber künstlich krystallisirten Kohlenstoff.

Despretz*) theilt als Resultate auf diesen Gegenstand bezüglicher Versuche Folgendes mit. Als in einem luftleeren Raume ein Kohlencylinder (aus reiner Zuckerkohle) einem

*) Compt. rend. XXXVII, 369, 443.

aus Platin bestehenden Drahtbüschel unter 5 bis 6 Centimeter Abstand gegenübergestellt wurde und ein kräftiger Inductionsstrom anhaltend übergeleitet wurde, so dafs ein electrischer Lichtbogen fortwährend zwischen der Kohle und dem Platin vorhanden war, zeigte sich nach vierwöchentlichem Ueberströmen der Electricität an den Platindrähten ein Absatz von Kohle, welcher theilweise unter 30maliger Vergröfserung krystallinische Structur, durchscheinende Octaëderfragmente, zu erkennen gab; dieser krystallinische Absatz erwies sich gegen Rubin als in der Härte dem Diamantpulver mindestens sehr nahe stehend. Bei einem ähnlichen Versuch, wo dem Kohlencylinder eine polirte Platinplatte gegenüber gestellt wurde, schied sich an dieser Nichts Krystallinisches ab. Als ein Kohlencylinder als positives Polende und ein Platindraht als negatives in schwach angesäuertes Wasser gestellt und der Strom einer schwachen Daniell'schen Batterie während länger als 2 Monaten hindurchgeleitet wurde, zeigte sich der Platindraht am negativen Polende mit einer schwarzen Schichte bedeckt. Als mit Alkohol verdünnter flüssiger Chlorkohlenstoff etwa 6 Monate hindurch der Einwirkung eines schwachen electrischen Stroms unterworfen wurde, überzog sich das aus Kupfer bestehende positive Polende mit grünlichen Krystallen, das aus Platin bestehende negative Polende mit einer bräunlichen warzenförmigen, einzelne glänzende Flächen zeigenden Substanz, welche an Härte dem oben besprochenen krystallinischen Körper nahe kam.

Ueber die Einwirkung der Kohlensäure und der Borsäure auf Lackmustinktur.

Man betrachtete bisher die Kohlensäure und die Borsäure als besonders schwache Säuren auch aus dem Grund, weil sie

die Lackmustinktur nur weinroth färben, während die stärkeren Säuren, wenn sie in einigermafsen erheblicher Menge frei vorhanden sind, die Lackmustinktur zwiebelroth färben. Nach Malaguti *) verhalten sich indefs die Kohlensäure und die Borsäure ganz so wie die anderen Säuren, sofern auch sie, wenn nur in genügender Menge wirkend, zwiebelrothe Färbung der Lackmustinktur hervorbringen. Wird verdünnte Lackmustinktur unter dem Druck von 1½ bis 2 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt, so färbt sich die Flüssigkeit zwiebelroth; bei dem Entweichen von Kohlensäure, im leeren Raume oder durch schwaches Erwärmen, geht die Farbe ins Weinrothe über. Kalt gesättigte Borsäurelösung färbt Lackmustinktur weinroth; beim Erwärmen dieser Flüssigkeit mit mehr Borsäure wird aber die Färbung zwiebelroth, während bei dem Erkalten der heifs gesättigten Lösung unter Ausscheidung von Borsäure die Färbung wieder weinroth wird. — Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in gröfserer Menge auf Lackmustinktur läfst sich in der eben angedeuteten Richtung nicht untersuchen, weil beim Sättigen von Lackmustinktur mit Schwefelwasserstoff unter erhöhtem Druck der Farbstoff zersetzt wird.

Ueber das Gefrieren und Sieden der Hydrate der Schwefelsäure.

Marignac **) hat hierüber Versuche mit folgenden Resultaten angestellt.

Bei dem Erkalten von Schwefelsäure, die auf 1 Aeq. wasserfreie Schwefelsäure etwas weniger als 1 Aeq. Wasser

*) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 206.

**) Arch. phys. nat. XXII, 225.

enthielt, auf — 4 bis — 6°, krystallisirte das Hydrat SO_3, HO heraus, und an wasserfreier Säure reichere Schwefelsäure blieb flüssig. Der Schmelzpunkt des durch mehrfaches Krystallisiren gereinigten und durch die Analyse seiner Zusammensetzung nach bestimmten Hydrats SO_3, HO ergab sich bei + 10°,4; die früheren Angaben für diesen Schmelzpunkt und auch Jacquelain's Bestimmung*), wonach derselbe bei 0° liegen soll, sind zu niedrig. Marignac findet die Ursache dieser Irrthümer darin, dafs man als reines Hydrat SO_3, HO die durch Einkochen von wässeriger Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit betrachtete; eine solche fand er bei — 0°,5 fest werdend, aber die von dem flüssig gebliebenen Theil getrennten Krystalle zeigten einen höhern Schmelzpunkt, welcher nach öfterem Krystallisiren auf + 10°,3 stieg. Die durch Einkochen concentrirte Schwefelsäure enthalt nach Marignac stets etwa $\frac{1}{12}$ Aequivalent Wasser mehr, als der Formel SO_3, HO entspricht.

Das durch Krystallisation möglichst rein erhaltene Hydrat SO_3, HO zeigte den Schmelzpunkt 10°,5; es bleibt nach dem Schmelzen leicht selbst unter 0° im flüssigen Zustand, und erstarrt dann meist selbst nicht beim Schütteln, sogleich aber, unter Erhöhung der Temperatur auf 10°,5, beim Hineinwerfen von etwas krystallisirtem Hydrat. Sein spec. Gew. ist, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit, 1,854 bei 0°, 1,842 bei 12°, 1,834 bei 24°. Es giebt bei der Destillation zuerst etwas wasserfreie Schwefelsäure ab und wird dabei zu der Säure von der Stärke, wie die der durch Einkochen concentrirten; schon bei 30 bis 40° beginnt es zu rauchen, bei stärkerer Erwärmung nimmt die Entwickelung der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu, Sieden

---

*) Diese Annalen LXXVI, 233.

scheint bei 290° einzutreten, aber der Siedepunkt wird erst bei 338° constant, wo keine rauchende Säure mehr übergeht.

Aus mit etwas Wasser versetzter Säure bildeten sich in der Kälte Krystalle, die nach dem Trennen von dem flüssig gebliebenen Theil und Umkrystallisiren bei 8°,5 schmolzen und das Hydrat SO_3, 2 HO waren. — In stark rauchender Säure bildeten sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle, die von dem Flüssigen getrennt und wiederholt umkrystallisirt bei 35° schmolzen und deren Zusammensetzung der Formel 2 SO_3, HO entsprach.

Ueber den Schmelzpunkt der wasserfreien Schwefelsäure liegen sehr widersprechende Angaben vor, und Marignac selbst beobachtete so wenig übereinstimmende Resultate, dafs er es für wahrscheinlich hält, dieser Körper bilde verschiedene Modificationen von sehr differirendem Schmelzpunkt. Reine wasserfreie Schwefelsäure zeigte bald den Schmelzpunkt bei 15 bis 18° und rasche Verflüchtigung bei 100°, theils behielt sie bei letzterer Temperatur den festen Zustand, wenigstens längere Zeit, und verflüchtigte sich dabei nur langsam. Gleich nach ihrem Erstarren zeigt die wasserfreie Säure den niedrigeren Schmelzpunkt, einige Tage später ist sie, wenigstens zum grofsen Theil, schwerer schmelzbar geworden. Marignac ist der Ansicht, dafs zwei Modificationen der wasserfreien Schwefelsäure existiren; eine schon bei 18° schmelzende, welche bei der Destillation und dem Schmelzen der anderen Modification entsteht und einmal erstarrt bald in die letztere übergeht; und dann diese andere Modification, die erst bei etwa 100° schmilzt und diefs wahrscheinlich nur, indem sie durch Verflüchtigung in die erste Modification übergeht.

Gewinnung des Tellur im Grofsen aus den Siebenbürger Golderzen.

A. Löwe*) macht, nach einer Aufzählung der bisherigen Versuche, das Tellur aus den Siebenbürger Golderzen zu gewinnen, und einer ausführlichen Mittheilung der von ihm zu diesem Zweck angestellten, den folgenden Vorschlag.

Aus den in feinen Schlich verwandelten Erzen werden die kohlensauren Salze durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der so vorbereitete Schlich wird portionenweise in das dreifache Gewicht concentrirter Schwefelsäure in einen gufseisernen Kessel gebracht, wo sogleich Einwirkung erfolgt, und dann wird zum Kochen erhitzt, bis nicht mehr schweflige Säure sondern nur noch Schwefelsäuredämpfe entweichen. Die zersetzte Masse wird in einen, Wasser und Salzsäure (um das Telluroxyd gelöst zu halten und vorhandenes Silber zu fällen) enthaltenden bleiernen Kasten gebracht und die Flüssigkeit nach dem Klären von dem Bodensatz mittelst bleierner Heber abgezogen. Der aus schwefelsaurem Bleioxyd, metallischem Gold und Quarz bestehende Bodensatz wird ausgewaschen, zu einem Bleiregulus geschmolzen und das Gold aus diesem gewonnen. Das in der Flüssigkeit befindliche Tellur wird durch metallisches Zink gefällt, von diesem abgestrichen, dann mit heifsem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung von Zink mit verdünnter Salzsäure digerirt und nochmals gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Das so dargestellte Tellur enthielt noch Antimon, Arsen, etwas Kupfer und ziemlich viel Blei; zur Vermeidung dieser Verunreinigungen wäre schweflige Säure an der Stelle des Zinks zur Fällung vorzuziehen. — Das specifische Ge-

*) Wien. Acad. Ber. X, 727.

wicht von Tellur, welches in einem Strom von Wasserstoffgas destillirt und geschmolzen war, fand Löwe = 6,180.

Ueber das Didym und seine Verbindungen.

Marignac *) hat das Didym und seine wichtigsten Verbindungen genau untersucht.

Hinsichtlich der Trennung des Lanthanoxyds und des Didymoxyds verfuhr Marignac so, wie er es schon in seiner früheren Abhandlung über das Atomgewicht des Lanthans und Didyms **) angegeben. Doch fand er es vortheilhaft, der Trennung der schwefelsauren Salze durch Krystallisation eine, wenn auch noch sehr unvollständige, Scheidung der Oxyde in der Art vorhergehen zu lassen, dafs man diese in einem ziemlich grofsen Ueberschufs von Salpetersäure löst und durch wiederholten Zusatz von Oxalsäure zu dieser Lösung fractionirt fällt. Die ersten Fällungen sind deutlicher rosenroth und reicher an Didym als die letzten, und die Trennung der schwefelsauren Salze durch Krystallisation gelingt rascher, wenn von vornherein das eine Oxyd in grofsem Ueberschufs über das andere vorhanden ist.

Atomgewicht des Didyms. — Marignac erkannte, dafs in seinen früheren Bestimmungen das Atomgewicht des schwefelsauren Didymoxyds zu hoch ausgefallen war. Er suchte damals zu ermitteln, wie viel Chlorbarium zur Zersetzung einer bekannten Menge schwefelsauren Didymoxyds nothwendig ist, aber er fand jetzt, dafs selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Chlorbarium (den er dann im Filtrat und Waschwasser von dem gefällten schwefelsauren Baryt

*) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 148.

**) Diese Ann. LXXI, 306.

besonders bestimmte) der sich bildende schwefelsaure Baryt schwefelsaures Didymoxyd mit niederreifst, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Die anscheinende Menge des die Fällung einer bestimmten Menge Chlorbarium bewirkenden schwefelsauren Didymoxyds ist um das Gewicht des so mit niedergerissenen Salzes zu grofs, und das Aequivalentgewicht des schwefelsauren Didymoxyds wurde aus diesem Grund früher von Marignac zu hoch berechnet. In der That war bei seinen frühern Versuchen (diese Annalen LXXI, 313 f.) die Summe der Gewichte von schwefelsaurem Baryt, welche erst bei der Zersetzung des schwefelsauren Didymoxyds durch etwas überschüssiges Chlorbarium und dann aus dem Filtrat und Waschwasser erhalten wurden, etwas gröfser, als dem Gewicht des zur Fällung angewendeten Chlorbariums entsprach; unter der Voraussetzung, dafs dieser Gewichtsüberschufs dem Gewicht des mit niedergerissenen schwefelsauren Didymoxyds entspreche, berechnet Marignac aus seinen früheren Bestimmungen das Atomgewicht des schwefelsauren Didymoxyds (für O = 100) zu 1197,4; 1201,5; 1201,5; 1197,0, im Mittel 1199,4.

Durch die Fällung einer gewogenen Menge schwefelsauren Didymoxyds mit oxalsaurem Ammoniak, Auswaschen des in neutraler Flüssigkeit unlöslichen oxalsauren Didymoxyds und Wägen des nach starkem Glühen des Niederschlags zurückbleibenden rein weifsen Didymoxyds fand Marignac in 100 schwefelsaurem Didymoxyd 58,22; 58,24; 58,29; 58,31; 58,29 pC. Oxyd, und das Atomgewicht des letzteren hieraus = 696,8; 697,4; 698,7; 699,3; 698,6, im Mittel 698,2.

Bei Versuchen, aus der Zusammensetzung des Chlordidyms das Atomgewicht des Didyms abzuleiten, fand Marignac, dafs das Chlordidym, selbst in einem Strom von Chlorwasserstoffgas getrocknet oder zusammen mit reinem Chlorammonium geschmolzen, beim Auflösen etwas Oxychlorid

zurückliefs. Er verfuhr defshalb so, dafs er in der Lösung von geschmolzenem Chlordidym, nach Beseitigung des ungelöst gebliebenen, das Chlor als Chlorsilber und das Didymoxyd nach dem Ausfällen mit oxalsaurem Ammoniak in der eben angegebenen Weise bestimmte. Durch Vergleichung der entsprechenden Mengen Chlorsilber und Didymoxyd fand er das Atomgewicht des letzteren = 703,5; 698,9; 698,3, im Mittel 700,2.

Nach allen diesen Bestimmungen betrachtet Marignac 700 als das, wenigstens sehr annähernd richtige, Atomgewicht des Didymoxyds, und 600 also als das des Didyms (für O = 100).

Didym. — Zur Reduction des Didyms wurde Kalium mit überschüssigem Chlordidym (welches vorher mit Chlorammonium geschmolzen worden war) in einer Porcellanröhre erhitzt. Das entstehende Product war, ungeachtet ziemlich stark geglüht worden war, mehr schlackig als geschmolzen; beim Behandeln desselben mit kaltem Wasser lösten sich Chlorkalium und Chlordidym, und ein graues, stets Wasserstoffgas entwickelndes Pulver blieb zurück, welches ein Gemenge eines metallischen grauen Pulvers und eines graulich-weifsen krystallinischen Pulvers (wohl Didymoxychlorid) war; eine Trennung dieser beiden Gemengtheile durch Schlämmen gelang nicht. Bei dem Einstreuen des Pulvers in die Flamme einer Weingeistlampe erfolgte lebhafte Funkenbildung. — Bei einem Versuch fanden sich in dem Reductionsproduct zwei kleine Metallkörnchen von stahlgrauer Farbe und ziemlich lebhaftem Glanz an der Bruchfläche, welche indefs bald matt wurde; sie zeigten sich unter dem Hammer vor dem Zerspringen etwas dehnbar. Die Masse derselben schmolz vor dem Löthrohr nicht, sondern verwandelte sich in Oxyd ohne besondere Verbrennungserscheinung; sie schien das Wasser in der Kälte nicht zu zersetzen, verwandelte sich aber, vielleicht durch den

Einflufs des atmosphärischen Sauerstoffs, bei längerem Verweilen im Wasser in eine flockige Oxydmasse; in einer verdünnten Säure bewirkte sie lebhafte Wasserstoffentwickelung. Marignac ist der Ansicht, nur das pulverförmige, nicht das zusammengeschmolzene Didym zersetze das Wasser in der Kälte.

Didymoxyd. — Das Didym scheint nur Ein basisches Oxyd zu bilden; dieses läfst sich durch Glühen des salpetersauren, oxalsauren oder kohlensauren Salzes oder des Hydrats darstellen. Nach starkem Glühen ist es rein weifs; braune Färbung zeigt einen Gehalt an Hyperoxyd an. Wasserstoff wirkt bei der Rothglühhitze nicht darauf ein. Ist es einmal von Hyperoxyd befreit, so erhält es sich auch bei gelindem Glühen an der Luft, selbst beim Schmelzen mit Salpeter, rein; aber wird es nach Zusatz von etwas Salpetersäure gelind geglüht, so tritt die dunkelbraune Färbung wieder auf, die nur bei starkem Glühen verschwindet. — Das Didymoxyd ist eine starke Base; es löst sich selbst nach heftigem Glühen leicht in verdünnten Säuren unter beträchtlicher Temperaturerhöhung; es löst sich beim Kochen in wässerigen Ammoniaksalzen und treibt das Ammoniak dabei aus; es zieht an der Luft rasch Kohlensäure an. In heifsem Wasser wird es allmählig zu Hydrat. — Das aus einer Lösung von Chlordidym mittelst Kali oder Ammoniak gefällte Didymoxydhydrat ist gallertartig, gefällter Thonerde ähnlich, sehr blafs-rosenroth, und schwierig auszuwaschen; beim Trocknen nimmt es unter bedeutender Volumverminderung eine graulich-rosenrothe Färbung an. Im leeren Raume und dann bei 100° getrocknet ergab es beim Glühen noch 15 pC. Wasser, der Formel DiO, HO (welche 13,85 pC. verlangt) annähernd entsprechend.

Die Didymoxydsalze sind meist rosenroth, manchmal mit einem Stich ins Violette. Kaustische Alkalien und Schwefel-

ammonium fällen daraus gallertartiges Oxydhydrat, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien kohlensaures Didymoxyd, welches im Ueberschufs der Fällungsmittel unlöslich ist. Durch kohlensauren Baryt wird das Didymoxyd langsam, aber vollständig, selbst in der Kälte aus seinen Salzen niedergeschlagen; oxalsaures Ammoniak fällt es vollständig aus neutraler Lösung; Oxalsäure fällt es fast vollständig, wenn die Lösung nicht einen grofsen Ueberschufs von starker Säure enthielt. Schwefelsaure Alkalien bewirken in concentrirten Didymoxydlösungen augenblicklich, in verdünnten nach einiger Zeit einen Niederschlag von hell-rosenrothen schwefelsauren Doppelsalzen, welche in Wasser nur wenig löslich und in einem Ueberschufs des Fällungsmittels noch schwerer löslich sind; das schwefelsaure Didymoxyd-Natron ist am wenigsten löslich. Phosphorsäure und Arsensäure bewirken beim Kochen Niederschläge, die in Säuren wenig löslich sind. — Vor dem Löthrohr färbt das Didymoxyd den Borax und das Phosphorsalz blafs-rosenroth, ähnlich wie eine sehr geringe Menge Manganoxyd; es färbt nicht das kohlensaure Natron.

Didymhyperoxyd. — Es entsteht bei gelinderem Glühen von oxalsaurem, kohlensaurem oder salpetersaurem Didymoxyd und ist rothbraun. Es löst sich leicht selbst in verdünnten Säuren, unter Entwickelung von Sauerstoff; mit Salzsäure entwickelt es Chlor; durch Kochen mit Wasser wird es sehr langsam zu Oxydhydrat; es zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt das Ammoniak aus den Salzen desselben aus. Im reinen Zustand liefs es sich nicht erhalten; das Hyperoxyd von verschiedenen Darstellungen ergab bei der Analyse, wo es in einer Mischung von schwefliger Säure, Chlorbarium und Salzsäure gelöst und der entstehende schwefelsaure Baryt bestimmt wurde, nur 0,32 bis 0,53 pC. Sauerstoff, der beim Lösen in Säuren frei wird.

Schwefeldidym. — Nach dem Glühen von Didymoxyd mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron und Schwefel, und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt ein graulich-weifser unlöslicher Rückstand, der nach dem Trocknen im luftleeren Raume bei dem Glühen in Wasserstoffgas Nichts an Gewicht verliert. Er löst sich unter schwacher Entwickelung von Schwefelwasserstoff vollständig in verdünnter Salzsäure; nach der Analyse ist er ein Oxysulfür Di_3O_2S :

	berechnet	gefunden	
Didym	81,82	80,58	—
Sauerstoff	9,09	—	—
Schwefel	9,09	9,39	8,50
	100,00.		

Schwefeldidym wurde dargestellt durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf, welcher durch einen Strom von Wasserstoffgas mitgeführt wurde, über rothglühendes Didymoxyd. Das so entstandene Schwefeldidym war pulverförmig, hell-bräunlichgrün; es stiefs mit Wasser benetzt den Geruch nach Schwefelwasserstoff aus, ohne jedoch unter Wasser Blasen dieses Gases zu entwickeln; durch selbst sehr verdünnte Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt; auf einem Platinblech erhitzt verglimmt es zu einem Gemenge von Oxyd und basisch-schwefelsaurem Salz. 2,742 Didymoxyd gaben 3,124 Schwefeldidym, so dafs die im ersteren enthaltenen 0,392 Sauerstoff durch 0,774 Schwefel ersetzt wurden, während nach den Formeln DiO und DiS 0,784 Schwefel dafür hätten eintreten sollen.

Chlordidym. — Die Lösung des Didymoxyds in Salzsäure ist rein rosenroth; hinlänglich concentrirt giebt sie beim Erkalten rosenrothe Krystalle von gewässertem Chlordidym, welche oft ziemlich grofs werden und zerfliefslich sind. Diese Krystalle sind rhombische Prismen von 78°, mit einer unter

92° auf die Prismaflächen schief aufgesetzten Basis; an den Enden zeigen sich, auf die stumpferen Prismakanten aufgesetzt, noch zwei Flächen, welche für sich eine Zuschärfung hervorbringen würden und zu einander unter 67° geneigt sind. Ihre Zusammensetzung ist DiCl + 4 HO :

	berechnet	gefunden
Didym	40,18	40,25
Chlor	29,68	29,70
Wasser	30,14	31,78
	100,00	101,73.

Diese Krystalle sind leichtlöslich in Wasser und in Alkohol. — Eine Auflösung von Chlordidym kann nicht zur Trockne abgedampft werden, ohne dafs Chlorwasserstoff entweicht und ein Oxychlorid sich bildet, welches beim Lösen in Wasser als weifser krystallinischer Rückstand bleibt. Auch das in einem Strom von Chlorwasserstoffgas getrocknete und geschmolzene, und das mit Chlorammonium gemengt geschmolzene Chlordidym hinterlassen bei dem Lösen etwas Oxychlorid. — Zur Analyse wendete Marignac geschmolzenes Chlordidym an, und brachte die Menge des darin enthaltenen Oxychlorids in Abzug; die Resultate entsprachen der Fromel DiCl :

	berechnet	gefunden		
Didym	57,52	57,48	57,61	57,59
Chlor	42,48	42,25	42,62	42,63
	100,00	99,73	100,23	100,22.

Das unlösliche Oxychlorid verliert, wenn im leeren Raume getrocknet, bei 100° kein Wasser, aber beim Glühen 10 bis 11 pC.; bei längerem Glühen an der Luft scheint kein Chlor daraus zu entweichen, es färbt sich dabei nicht braun. Die Zusammensetzung ergab sich nicht constant, wie folgende Analysen zeigen (wobei das Wasser aus dem Verlust bestimmt ist), denen die der Formel DiCl, 2 DiO + 3 HO entsprechende Berechnung beigefügt ist :

	berechnet	gefunden		
Chlordidym	37,52	35,60	31,48	36,62
Didymoxyd	50,35	53,36	55,64	52,09
Wasser	12,13	11,04	12,88	11,29
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Marignac hält es für möglich, dafs ein Theil des Oxyds in diesen Präparaten nur beigemengt vorhanden gewesen sey; längere Zeit der Luft ausgesetzt zogen dieselben Kohlensäure an.

Salpetersaures Didymoxyd ist in Wasser sehr leichtlöslich; die verdünnte Lösung ist rosenroth, die Farbe der concentrirteren zieht ins Violette. Eine syrupdicke Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer zerfliefslichen Krystallmasse. Das Salz wird erst über 300° wasserfrei, wobei es schmilzt; in diesem Zustand ergab es 50,48 pC. Didymoxyd, während sich nach der Formel DiO, NO_5 50,91 pC. berechnen. Das wasserfreie Salz löst sich auch in 96 procentigem Alkohol leicht, und die Lösung wird selbst auf Zusatz von viel Aether nicht getrübt; doch löst sich das Salz nicht in Aether für sich. — Wird das Salz nach dem Schmelzen noch stärker erhitzt, so entwickelt es reichliche Dämpfe von Untersalpetersäure, wird dann teigig, bläht sich auf, und hinterläfst eine weifse poröse Masse, die später zu braunem Hyperoxyd wird. War das Salz nur bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt worden, so zerfällt es bei dem Auflösen in Wasser zu neutralem salpetersaurem Salz und einem röthlich-weifsen unlöslichen Rückstand, der Salpetersäure, ohne salpetrige Säure, enthält, und dessen folgende Analysen (von zwei verschiedenen, bei 100° getrockneten Präparaten) der Formel 4 DiO, NO_5 + 5 HO entsprechen; Marignac läfst es unentschieden, ob der untersuchte Körper ein Gemenge eines basischen Salzes mit Oxyd oder Oxydhydrat gewesen sey.

	berechnet	gefunden	
Didymoxyd	69,35	68,75	71,20
Salpetersäure	16,72	17,69	15,91
Wasser	13,93	—	—
	100,00.		

Phosphorsaures Didymoxyd. — Eine concentrirte Lösung von Phosphorsäure giebt mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Didymoxyd erst nach 1 bis 2 Stunden einen weifsen pulverförmigen Niederschlag; bei Zusatz von vielem Wasser entsteht dieser Niederschlag sogleich, schneller auch beim Kochen der Flüssigkeit. Der gröfste Theil des Didymoxyds wird dabei niedergeschlagen. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in verdünnten, leicht löslich in concentrirten starken Säuren. Im leeren Raume getrocknet ist er 3 DiO, PO_5 + 2 HO; er verliert sein Wasser nicht bei 100°, aber beim Glühen.

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
3 DiO	70,29	70,19	3 DiO, PO_5	93,00	—
PO_5	29,71	—	2 HO	7,00	7,02
	100,00			100,00.	

Arsensaures Didymoxyd. — Arsensäure fällt die Lösungen von Didymoxydsalzen in der Kälte selbst nach längerer Zeit nicht, aber beim Kochen wird fast alles Didymoxyd als pulveriger Niederschlag ausgefällt. Einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung fällt neutrales arsensaures Kali sogleich schon in der Kälte aus Didymoxydsalzen; die auf letztere Art gefällte Verbindung ist etwas gallertartig und nach dem Trocknen noch etwas durchscheinend und rosenfarbig. Das im leeren Raume getrocknete arsensaure Didymoxyd (von verschiedenen Darstellungen) zeigt die abnorme Zusammensetzung 5 DiO, 2 AsO_5 + 2 HO; das Wasser entweicht erst beim Glühen.

	berechnet	gefunden				
Didymoxyd	53,03	52,94	53,34	54,04	53,98	53,50
Arsensäure	43,56	—	—	—	—	—
Wasser	3,41	4,32	3,86	3,88	—	—
	100,00.					

Kohlensaures Didymoxyd. — Der durch einfach- oder zweifach-kohlensaure Alkalien in Didymoxydsalzen hervorgebrachte voluminöse rosenrothe Niederschlag ist in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich; ein mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak aus salpetersaurem Didymoxyd gefällter Niederschlag ergab nach dem Trocknen im leeren Raume die Zusammensetzung DiO, CO_2 + 2 HO, er hielt bei 100° noch ½ Aeq. Wasser zurück, hatte bei dieser Temperatur aber auch schon etwas Kohlensäure verloren :

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
DiO	58,33	58,39	DiO	67,88	68,46
CO_2	22.92	22,95	CO_2	26,66	25,63
2 HO	18,75	—	½ HO	5,46	—
	100,00			100,00.	

Schwefligsaures Didymoxyd. — Stark geglühtes, in Wasser suspendirtes Didymoxyd wird durch eingeleitete schweflige Säure leicht gelöst; die Lösung ist rein rosenroth und trübt sich beim Erhitzen unter Abscheidung eines leichten voluminösen Niederschlags, welcher sich beim Erkalten wieder auflöst. Wird die überschüssige schweflige Säure durch Kochen ausgetrieben, so wird der Niederschlag pulverig und röthlich-weifs und löst sich nicht mehr beim Erkalten auf; die Flüssigkeit enthält dann nur noch Spuren von Didymoxyd. Im leeren Raume getrocknet ist dieser Niederschlag DiO, SO_2 + 2 HO :

	berechnet	gefunden
Didymoxyd	52,83	53,36
Schweflige Säure	30,19	30,42
Wasser	16,98	—
	100,00.	

Schwefelsaures Didymoxyd. — Den Wassergehalt des krystallisirten Salzes, welches Marignac schon früher (diese Annalen LXXI, 310) beschrieben hatte, fand er jetzt bei genauerer Untersuchung anders, und zwar der ungewöhnlichen Formel 3 (DiO, SO_3) + 8 HO entsprechend, nach welcher sich 20 pC. Wasser berechnen, während 8 Versuche mit dem krystallisirten Salz 20,04 bis 20,53, im Mittel 20,20 pC. Wasser ergaben; die von Marignac früher angenommene Formel DiO, SO_3 + 3 HO verlangt 21,95 pC. — Aus einer Lösung dieses Salzes scheidet sich beim Erhitzen und namentlich beim Kochen ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher die Zusammensetzung DiO, SO_3 + 2 HO hat (gefunden 14,76, berechnet 15,79 pC. Wasser). — Die Löslichkeit des schwefelsauren Didymoxyds fand Marignac verschieden, je nachdem das Wasser mit wasserfreiem Salz oder einem der Hydrate zusammengebracht wurde; folgende Zahlen geben die unter diesen verschiedenen Umständen auf 100 Wasser in den Lösungen enthaltenen Mengen wasserfreien Salzes :

	bei Anwendung von		
bei	DiO, SO_3	DiO, SO_3 + 2 HO	3 (DiO, SO_3) + 8 HO
12° . . .	43,1	—	—
18 . . .	25,8	16,4	—
19 . . .	—	—	11,7
25 . . .	20,6	—	—
38 . . .	13,0	—	—
40 . . .	—	—	8,8
50 . . .	11,0	—	6,5
100 . . .	—	—	1,7.

Das schwefelsaure Didymoxyd zersetzt sich nicht bei dunkler Rothglühhitze, aber bei Hellrothglühen verliert es bis zu ⅔ der darin enthaltenen Schwefelsäure; das rückständige basische Salz 3 DiO, SO_3 ist ein weifses, in kaltem und kochendem Wasser unlösliches Pulver, welches sich in ver-

dünnter Salzsäure selbst beim Kochen nur langsam, in concentrirten Säuren aber leicht löst.

Aus der Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Didymoxyd und schwefelsaurem Ammoniak scheidet sich, je nach der Concentration der Flüssigkeiten, nach kürzerer oder längerer Zeit ein blafsrother krystallinischer Niederschlag ab, welcher etwa die 18fache Menge Wasser, aber eine gröfsere Menge Lösung von schwefelsaurem Ammoniak zur Auflösung nöthig hat. Er ist 3 $(DiO, SO_3) + NH_4O, SO_3 + 8 HO$.

	berechnet	gefunden		
Schwefels. Didymoxyd	67,61	67,43	67,33	67,40
Schwefels. Ammoniumoxyd	15,49	15,87	—	—
Wasser	16,90	—	—	—
	100,00.			

Das Doppelsalz verliert bei 100° 6 Aeq. Wasser (gefunden 12,51 und 12,09 pC.).

Aus der Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Didymoxyd und schwefelsaurem Natron scheidet sich fast sogleich ein röthlich-weifser pulveriger Niederschlag aus, welcher etwa das 200fache Gewicht Wasser, mehr noch bei Gegenwart von schwefelsaurem Natron, nöthig hat. Er ergab zwischen 5 und 10 pC. wechselnde Mengen Wasser; das geglühte Salz ist 3 $(DiO, SO_3) + NaO, SO_3$:

	berechnet	gefunden	
Didymoxyd	46,78	45,78	45,75
Natron	8,67	—	—
Schwefelsäure	44,55	45,78	45,13
	100,00.		

Schwefelsaures Kali fällt aus schwefelsaurem Didymoxyd, wenn die Lösungen concentrirt und namentlich wenn das erstere Salz im Ueberschufs vorhanden ist, sogleich einen weifsen pulverigen Niederschlag, welcher allmälig an Menge zunimmt, körnigere und krystallinische Structur annimmt und

deutlicher rosenfarbig wird; er löst sich in etwa dem 63 fachen Gewicht Wasser. Nach dem Auskochen mit Wasser ist der geglühte Niederschlag 3 (DiO, SO_3) + KO, SO_3 (gefunden 44,96 und 44,9 pC. Didymoxyd, berechnet 44,79; vor dem Auskochen mit Wasser enthielt er geglüht nur 39 bis 42 pC. Didymoxyd); das nicht geglühte, mit Wasser lange ausgekochte Doppelsalz scheint Wasser in dem Verhältnifs 3 (DiO, SO_3) + KO, SO_3 + 2 HO zu enthalten (gefunden 4,93 und 4,66, berechnet 4,57 pC. Wasser).

Oxalsaures Didymoxyd. — Dieses Salz wird aus neutralen Flüssigkeiten als ein blafs-röthlichweifses Pulver gefällt. Wird es durch Erwärmung und Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst, so scheidet es sich beim Erkalten der Lösung körnig-krystallinisch, manchmal selbst in kleinen rosenrothen Krystallen ab; diese sind rectanguläre Prismen, an den Enden durch Pyramiden begrenzt, deren Flächen auf die Kanten des Prismas aufgesetzt sind. Das Salz ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Oxalsäure und stark verdünnten Mineralsäuren. Das lufttrockene Salz verlor bei 100° langsam 20 pC. Wasser und ergab beim Glühen 44 bis 45 pC. Didymoxyd; das bei 100° getrocknete Salz hinterliefs beim Glühen 55,53 pC. Didymoxyd. Ersteres ist hiernach DiO, C_2O_3 + 4 HO, letzteres DiO, C_2O_3 + HO.

	berechnet
DiO	43,75
C_2O_3	28,12
4 HO	28,13
	100,00

	berechnet
DiO	55,45
C_2O_3	35,64
HO	8,91
	100,00.

Marignac beachtete bei seiner Untersuchung stets die Möglichkeit, dafs die von ihm untersuchten Verbindungen aufser dem Didym noch ein anderes Metall enthalten könnten. Für eine solche Möglichkeit sprechen indefs nur der Umstand, dafs sich bei dem Glühen einiger Salze stets nur ein so

kleiner Theil des Oxyds in Hyperoxyd verwandelt, und dann der ungewöhnliche Wassergehalt in dem, übrigens deutlich krystallisirenden, schwefelsauren Salz. Alle Versuche jedoch, durch fractionirte Fällung oder Zersetzung, oder durch partielles Auflösen der Verbindungen eine Beimischung eines andern Metalls in denselben nachzuweisen, waren vergeblich.

Ueber die Niobsäure, die Pelopsäure und die Tantalsäure.

H. Rose hat vor mehreren Jahren *) Untersuchungen über diese drei Säuren, welche in vieler Hinsicht eine gewisse Aehnlichkeit besitzen, mitgetheilt. Er hat diese seitdem in Verbindung mit Weber fortgesetzt und aus den von ihm neuerdings **) mitgetheilten Resultaten ergiebt sich, dafs die als Pelopsäure und Niobsäure bezeichneten Säuren dasselbe Metall zur Grundlage haben; die Tantalsäure ist von diesen Säuren bestimmt verschieden.

Rose stellte die Niobsäure und Pelopsäure früher aus den entsprechenden Chloriden durch Zersetzung mittelst Wasser dar. Die aus den Columbiten erhaltene Säure wurde mit Kohle gemengt in einem Strom von Chlorgas erhitzt, und das leichter flüchtige Pelopchlorid von dem schwerer flüchtigen Niobchlorid zu trennen gesucht; die aus den getrennten Chloriden dargestellten Säuren wurden dann oft wiederholt in derselben Weise behandelt. Es fiel ihm bei den neuern Untersuchungen auf, dafs auch bei der Anwendung von vermeintlich reiner Pelopsäure oder reiner Niobsäure fast nie ein reines Chlorid, sondern Gemenge von Pelop- und Niobchlorid erhalten wurden. Bei der Bereitung des Tantalchlo-

---

*) Vergl. diese Annalen LX, 206.

**) Pogg. Ann. XC, 456.

rids aus finnländischen Tantaliten konnte etwas ähnliches nicht wahrgenommen werden; nur etwas Tantalsäure zeigt sich hier manchmal dem Tantalchlorid beigemengt, wenn nicht alle Vorsichtsmafsregeln bei der Darstellung angewandt worden waren.

Die nöthigen Vorsichtsmafsregeln sind nach Weber's Erfahrungen folgende. Die Tantalsäure wird mit Stärkmehl oder besser Zucker gemengt, und das Gemenge bei abgehaltener Luft vollständig verkohlt. Die erhaltene poröse Kohle wird in kleine Stücke zerbrochen glühend in eine nicht zu enge Glasröhre gefüllt, die zwischen starkem Kohlenfeuer zum Glühen erhitzt wird, während ein Strom sorgfältig getrockneter Kohlensäure hindurchgeleitet wird. Wenn der Inhalt der Röhre auf diese Art vollständig von Wasser befreit ist, läfst man unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure erkalten, ersetzt dann den Kohlensäureapparat mit einem Chlorapparate, und erhitzt die Glasröhre erst wieder, wenn alle Kohlensäure und atmosphärische Luft durch das Chlorgas ausgetrieben sind. Das dann sublimirende Tantalchlorid ist rein gelb, wenn die Tantalsäure vollständig von Wolframsäure befreit war; im entgegengesetzten Fall roth. Ein Gehalt von Zinnchlorid im Tantalchlorid ist etwas schwieriger zu erkennen; ersteres bildet meistens schon vor dem Sublimiren des Tantalchlorids gelbliche Tropfen. — Zur Reinigung der Tantalsäure von kleinen Mengen Wolframsäure und Zinnoxyd schmilzt man sie am besten mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und wascht das Ungelöste mit verdünntem Schwefelammonium gut aus; die Tantalsäure ist dann bis auf einen Gehalt an Natron rein, von welchem letzteren sie am besten durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali befreit wird. — Das mit diesen Vorsichtsmafsregeln dargestellte Tantalchlorid ist rein gelb und frei von

Aci-Chlorid (die Abwesenheit des letztern giebt sich dadurch zu erkennen, dafs das Tantalchlorid sich beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Chlorgas vollständig verflüchtigt und von einer Stelle zur andern treiben läfst), wenn das zuerst an den kälteren Theil der Glasröhre sublimirte Chlorid nicht erhitzt wird, so lange noch Bildung des Chlorids stattfindet; wird das sublimirte Tantalchlorid früher erhitzt, so bleibt, wie Rose glaubt durch Einwirkung des dann noch vorhandenen Kohlenoxydgases gebildet, etwas nicht flüchtige weifse Tantalsäure.

Mit denselben Vorsichtsmafsregeln wurden nun auch die Chloride des Niobs und Pelops dargestellt, deren ersteres weifs, voluminös, in der Hitze flüchtig aber nicht schmelzbar, das letztere gelb und in der Hitze leicht schmelzbar ist. Die Trennung des leichter flüchtigen Pelopchlorids von dem schwerer flüchtigen Niobchlorid wurde dadurch erschwert, dafs letzteres seiner voluminösen Beschaffenheit wegen die angewendete Glasröhre leicht verstopft und dann, um dem Chlorgas einen Durchweg zu verschaffen, erhitzt werden mufs, wodurch sich etwas von ihm dem Pelopchlorid beimengt; bei diesem Erhitzen, welches oft nöthig ist, während sich noch durch die Bildung der Chloride Kohlenoxyd erzeugt, verhält sich das Pelopchlorid dem Tantalchlorid ähnlich und zersetzt sich zum Theil unter Aufnahme von Sauerstoff.

Hinsichtlich des weifsen Niobchlorids und des gelben Pelopchlorids ergab sich aber neuerdings folgendes. Reine Niobsäure gab, wenn 1) die Menge der Kohle sehr grofs (3- bis 4mal so grofs) im Verhältnifs zur angewandten Säure war, 2) alle Feuchtigkeit durch starkes Glühen des Gemenges in trockenem Kohlensäuregase ausgetrieben worden war, 3) die Kohlensäure, nachdem das Gemenge in diesem Gase erkaltet war, durch einen sehr raschen Strom von Chlorgas ausgetrieben worden war, das erst nach dem vollständigen

Austreiben aller atmosphärischen Luft aus dem Chlorapparate zugeleitet wurde, und 4) sehr geringe Erhitzung angewendet wurde, nachdem alle Theile des Apparats so mit Chlorgas angefüllt waren, dafs sie intensiv gelblich-grün erschienen — das reinste gelbe Pelopchlorid, welches nach beendigter Operation und vollständigem Austreiben des Kohlenoxydgases durch Chlor sich vollständig von einer Stelle zur anderen verflüchtigen liefs, ohne eine Spur von Niobchlorid zu zeigen oder Säure abzuscheiden. Solches reines gelbes Chlorid konnte mit gleichem Erfolg, wenn *alle* angeführten Umstände genau eingehalten waren, aus reiner Niobsäure, reiner Pelopsäure oder der Säure erhalten werden, die unmittelbar aus Columbit abgeschieden worden war.

Aus dem reinen gelben Chlorid durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Säure gab bei Behandlung mit Zuckerkohle und Chlorgas, wenn weniger Kohle als die zur Erzeugung des gelben Chlorids nöthige Menge angewendet wurde, wieder weifses und gelbes Chlorid, und zwar vom ersteren um so mehr, um je geringer die Menge der angewendeten Kohle und je höher die gleich zu Anfang der Operation angewendete Temperatur war.

Rose kommt nach diesen Versuchen zu der Schlufsfolgerung, dafs in diesen beiden Chloriden wie in den aus ihnen mittelst Wasser dargestellten Säuren dasselbe Metall enthalten ist. Dafs die beiden als Niobsäure und Pelopsäure bezeichneten Säuren und die entsprechenden Chloride isomere Verbindungen seyen, wird dadurch widerlegt, dafs in dem gelben Chlorid mehr Chlor enthalten ist, als im weifsen. Die Pelopsäure mufs hiernach auch mehr Sauerstoff enthalten als die Niobsäure; eine Umwandlung der Niobsäure in Pelopsäure gelang indefs selbst bei Anwendung der stärksten oxydirenden Mittel nicht. Auch vor dem Löthrohr ist das Verhalten der beiden Säuren verschieden. Es scheint indefs,

dafs durch gewisse aber nur wenige reducirende Mittel der dem gelben Chlorid analogen Säure etwas Sauerstoff entzogen werden könne. Ueber den Chlorgehalt der Chloride und den Sauerstoffgehalt der Säuren theilt Rose noch Nichts Genaueres mit; er bemerkt nur, dafs das Verhältnifs der Sauerstoffmengen in beiden Säuren, aus dem Chlorgehalt der Chloride geschlossen, ein sehr anomales sey, wie es sich nur bei zwei Oxydationsstufen des Schwefels wiederfinde.

Schliefslich bemerkt Rose, dafs der Name nur Eines Metalls beizubehalten sey, da die s. g. Pelopsäure und die s. g. Niobsäure Sauerstoffverbindungen desselben Metalls sind. Er entscheidet sich für die Benennung Niobium, und da die sonst als Pelopsäure bezeichnete, dem gelben Chlorid entsprechende Säure die sauerstoffreichere ist, so bezeichnet er jetzt diese als Niobsäure. Einen Namen für die bisher als Niobsäure benannte, dem weifsen Chlorid entsprechende Säure hat er noch nicht gegeben; die Benennung niobige Säure eignet sich nach seiner Ansicht nicht dafür, weil die Zusammensetzung eine andere ist, als die sonst bei Substanzen von ähnlicher Benennung stattfindende.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf einige arsenigsaure Metallsalze.

Nach A. Girard *) lösen sich die arsenigsauren Salze von Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Eisenoxyd, namentlich frisch gefällt, leicht in Ammoniak, aber ohne dafs eine bestimmte Verbindung sich bildet; aus der Auflösung scheidet sich nach einiger Zeit das angewendete arsenigsaure Salz unverändert wieder aus.

*) Compt. rend. XXXVI, 793.

Wird arsenigsaures Silberoxyd, ehe es schwer und körnig geworden ist, mit Ammoniak übergossen, so löst es sich in diesem zu farbloser Flüssigkeit, die auf Zusatz von etwas Alkohol nach einigen Tagen weifse durchsichtige Krystalle giebt, quadratische Tafeln, welche in Wasser und in Alkohol unlöslich, in Ammoniak und (unter Umwandlung in arsensaures Salz) in Salpetersäure löslich sind, bei 100° sich nicht verändern, aber stärker erhitzt Ammoniak und arsenige Säure entwickeln und weifses, metallisches und schmelzbares Arsenmetall zurücklassen. Die Zusammensetzung entsprach der Formel 2 AgO, $AsO_3 + 4\ NH_3$:

	Berechnet	Gefunden
Silberoxyd	58,2	58,3
Arsenige Säure	24,8	25,2
Ammoniak	17,0	16,7
	100,0	100,2.

An der Luft färben sich diese Krystalle unter Verlust von Ammoniak gelb, und zuletzt schwärzen sie sich.

Arsenigsaures Kupferoxyd (Scheele's Grün) löst sich in Ammoniak leicht zu schön-himmelblauer Flüssigkeit. Diese giebt, mit etwas Alkohol versetzt, beim freiwilligen Verdunsten nach einigen Tagen kleine blaue Krystalle, schief-rhombische Prismen, welche sich an der Luft nicht verändern, in Wasser unlöslich sind und die Zusammensetzung 3 CuO, $AsO_3 + 3\ NH_3 + 4\ HO$ haben. Diese letztere Verbindung war schon früher, in anderer Art, von Damour dargestellt worden. Girard ist der Ansicht, dafs sich die arsenige Säure auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxydes zu Arsensäure oxydire, und das so gebildete Kupferoxydul dann durch die Einwirkung der Luft zu Oxyd werde. Beim Verdunsten der Lösung von arsenigsaurem Kupferoxyd in Ammoniak bei abgehaltener Luft schied sich unverändertes Scheele's Grün aus.

Ueber das Aequivalentgewicht des Chroms.

R. Wildenstein *) suchte dieses zu bestimmen durch Zersetzung von wiederholt umkrystallisirtem und durch Glühen entwässertem Chlorbarium mit einfach-chromsaurem Kali und Bestimmung des Gewichts des dabei entstehenden chromsauren Baryts. So gaben:

Chlorbarium	Chroms. Baryt	100 chroms. Baryt entsprechen pC. Chlorbarium:	Chlorbarium	Chroms. Baryt	100 chroms. Baryt entsprechen pC. Chlorbarium:
1,5030	1,8357	81,87	1,3928	1,7088	81,57
1,8673	2,2826	81,80	1,2173	1,4891	81,75
1,7778	2,1783	81,61	1,3224	1,6193	81,66
1,8063	2,2088	81,78	1,2080	1,4763	81,83
1,6356	2,0063	81,52	1,1750	1,4388	81,66
1,5564	1,9018	81,84	1,2813	1,5663	81,80
1,2943	1,5813	81,85	1,3076	1,6013	81,66
1,3500	1,6523	81,70	1,5031	1,8364	81,85
1,0540	1,2904	81,68	1,2614	1,5463	81,57
1,3876	1,7016	81,54	1,3590	1,6608	81,83
1,2425	1,5214	81,66	1,1810	1,4453	81,71
1,0040	1,2803	81,55	1,4194	1,7388	81,63
1,2525	1,5309	81,81	1,3900	1,7043	81,56
1,2559	1,5341	81,86	1,3148	1,6117	81,58
1,5970	1,9587	81,54	1,2308	1,5070	81,67
1,1279	1,3809	81,68	1,2741	1,5568	81,84.

Im Mittel entsprachen 100 Theile chromsaurer Baryt 81,70 Theilen Chlorbarium = 60,127 Baryt, und das Aequivalentgewicht des Chroms (für O = 100) ergiebt sich, wenn das des Baryts = 956,77 angenommen wird, = 334,48.

*) Journ. f. pract. Chemie LIX, 27.

Ueber molybdänsaure Salze.

Zenker hat Untersuchungen über zwei neue Doppelsalze von Phosphorsäure und Molybdänsäure *) und über molybdänsaures Natron **) angestellt.

Wird der gelbe Niederschlag, welcher durch Phosphorsäure oder ein phosphorsaures Salz aus einer salzsauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak oder durch Zusatz einer Säure aus einer molydänsaures Ammoniak und Phosphorsäure haltenden Flüssigkeit gefällt wird, in Aetzammoniak gelöst, so scheiden sich aus der verdunstenden Lösung nach einiger Zeit farblose Krystalle eines Doppelsalzes aus, später Krystalle von molybdänsaurem Ammoniak. Die zuerst sich ausscheidenden Krystalle sind selten einfach (dann nadelförmig und glasglänzend), meistens bilden sie seidenglänzende fächer- oder garbenförmige Aggregate. Sie lösen sich leicht in heifsem, weniger leicht in kaltem Wasser zu schwach sauer reagirender Lösung, die beim Kochen, oder bei mäfsiger Temperatur der Einwirkung der Luft längere Zeit ausgesetzt, Ammoniak entweichen läfst, während sich ein weifser, in Ammoniak löslicher Niederschlag ausscheidet. Die trockenen Krystalle verändern sich nicht an trockener Luft oder beim Aufbewahren; im feuchten Zustand trüben sie sich an der Luft leicht etwas und lassen sie dann beim Lösen etwas weifsen pulverigen Rückstand. Mit Salzsäure oder Salpetersäure übergossen werden sie namentlich bei dem Erwärmen zu einem gelben Pulver; ein solches scheidet sich auch bei Zusatz dieser Säuren zu einer wässerigen Lösung der Krystalle aus. Zenker stellt für diese Krystalle die Formel

*) J. pr. Chem. LVIII, 257.

**) J. pr. Chem LVIII, 486.

$(2\,NH_4O,\ 5\,MoO_3 + 5\,HO) + (NH_4O,\ PO_5 + 2\,HO)$ auf, wonach sie ein Doppelsalz des von Svanberg und Struve *) beschriebenen molybdänsauren Ammoniaks mit phosphorsaurem Ammoniak wären.

	berechnet	gefunden im Mittel
Molybdänsäure	62,10	62,64
Phosphorsäure	12,79	12,58
Ammoniumoxyd	13,83	13,50
Wasser	11,18	11,28
	100,00	100,00.

Dasselbe Doppelsalz liefs sich erhalten, indem eine Lösung von krystallisirtem molybdänsaurem Ammoniak und einer kleinen Menge krystallisirten phosphorsauren Ammoniaks in heifsem Wasser der Verdunstung überlassen wurde, wobei das Doppelsalz zuerst herauskrystallisirte.

Als eine salzsaure Lösung von Molybdänsäure nach Zusatz von wenig Phosphorsäure zur Syrupconsistenz eingedampft und mit Kali gesättigt wurde, gestand die Flüssigkeit zu einem Magma von borsäureähnlichen Krystallschuppen, die ausgeprefst und umkrystallisirt grofse, farblose, glasglänzende, luftbeständige, anscheinend monoklinometrische Krystalle gaben. Die wässerige Lösung derselben reagirt sauer und giebt, wie auch die Krystalle, auf Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure eine gelbe Fällung; erhitzt schmelzen die Krystalle leicht unter Abgabe von Wasser zu einem in der Hitze gelblichen, beim Erkalten farblos und rissig werdenden Glas. Für die Zusammensetzung dieser Krystalle betrachtet Zenker die Formel

$3\,(KO,\ 3\,MoO_3 + 3\,HO) + (KO,\ PO_5 + 2\,HO) + 6\,HO$

als der Analyse am nächsten entsprechend :

*) Diese Annalen LXVIII, 297.

	berechnet	gefunden
Kali	17,96	17,77
Wasser	14,58	14,50
Phosphorsäure	6,88	7,24
Molybdänsäure	60,58	60,49
	100,00	100,00.

Ein Natronsalz der Molybdänsäure in grofsen leicht verwitternden Krystallen erhielt Zenker in folgender Weise. Bei allmäligem Zusatz von Salpetersäure zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem oder in ätzendem Natron entsteht ein weifser voluminöser Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder löst, bis bedeutend viel Salpetersäure zugesetzt worden ist. Wird nur so lange Salpetersäure zugesetzt, als der Niederschlag sich wieder beim Umrühren löst, und nicht länger, als bis die Flüssigkeit saure Reaction angenommen hat, so scheidet sich nicht dreifach-saures Salz ab *), sondern es bilden sich bis zu 1 Zoll grofse, farblose, glasglänzende, monoklinometrische Krystalle, welche sorgfältig abgetrocknet bei niedriger Temperatur durchsichtig bleiben, bei sehr wenig erhöhter Temperatur aber oberflächlich verwittern. Sie lösen sich weniger in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser; die Lösung reagirt sauer; auf Zusatz von Säure zu der Lösung entsteht ein weifser voluminöser Niederschlag. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle erst im Krystallwasser, nach Abgabe desselben entsteht eine trübe weifse, stellenweise blau gefärbte Masse, welche stärker erhitzt zu einer klaren gelben Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten ausgezeichnet krystallinisch erstarrt. Die geschmolzene Masse giebt nach dem Auflösen in Wasser wieder Krystalle; die Krystalle lassen sich aus der Lösung in heifsem Wasser leicht umkrystallisiren.

---

*) Wie diefs Svanberg und Struve angegeben hatten; diese Annalen LXVIII, 296.

Das Wasser entweicht bei 100° zum gröfsten Theil, ein Theil desselben aber erst bei viel höherer Temperatur. Zenker legt diesem Salz (lufttrocken) die Zusammensetzung 4 NaO, 9 MoO_3 + 28 HO bei :

	berechnet	gefunden
Molybdänsäure	62,65	63,16 (Verlust)
Natron	12,31	11,87
Wasser	25,04	24,97
	100,00	100,00,

und dem bei 100° getrockneten die Zusammensetzung 4 NaO, 9 MoO_3 + 2 HO (der Gewichtsverlust des vorigen bei 100° betrug 23,33 pC.).

Wird eine Lösung des vorhergehenden Salzes mit überschüssigem Aetznatron versetzt und zu Syrupconsistenz eingedampft, so scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen aus und allmälig erstarrt die Lösung zu einem Magma perlmutterglänzender Schüppchen. Dieses Salz wurde zwischen Fliefspapier getrocknet; es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, die Lösung reagirt alkalisch. Erhitzt verliert es ziemlich viel Wasser (es wurde nicht bestimmt, wieviel); es schmilzt ziemlich schwer und erstarrt dann beim Erkalten zu einer weifsen, trüben, nicht krystallinischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Masse. Im geschmolzenen Salz wurden 30,70 pC. Natron gefunden; der Formel NaO, MoO_3 entsprechen 30,97 pC.

Ueber die isomerischen Verbindungen des Schwefelantimons.

H. Rose *) hat die krystallinische schwarze und die amorphe rothe Modification des Schwefelantimons untersucht, hauptsächlich hinsichtlich der Umwandlungen dieser Modificationen in einander.

*) Pogg. Ann. LXXXIX, 122.

Schwarzes Schwefelantimon, welches sich natürlich als Grauspiefsglanzerz (Antimonglanz) findet, kann bekanntlich auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Antimon und langsames Erkalten der geschmolzenen Masse erhalten werden. Das spec. Gewicht eines auf letztere Art bereiteten schwarzen Schwefelantimons fand Rose bei 16° = 4,614, nach dem Zerreiben zu sehr feinem Pulver = 4,641. Er beobachtete noch, dafs das fein zerriebene Pulver des krystallisirten Schwefelantimons unter dem Mikroscop unkrystallinisch, glasartig erscheint. Stücke desselben geben auf unglasirtem Porcellan einen rein schwarzen Strich; selbst das feinste Pulver desselben zeigt schwarze Farbe. Das krystallisirte Schwefelantimon ist, auch als feines Pulver, ein Leiter der Electricität.

Rothes Schwefelantimon. — Die von Fuchs angegebene Umwandlung des schwarzen Schwefelantimons in rothes durch längeres Schmelzen des ersteren in einem dünnen Glase und möglichst rasches Eintauchen des Glases in eiskaltes Wasser fand Rose bestätigt; doch beobachtete auch er, dafs diese Umwandlung nicht immer gelingt, und nur einmal erhielt er auf diese Art die rothe Modification des Schwefelantimons in einigermafsen gröfserer Menge. Als krystallisirtes Schwefelantimon in einer Röhre von dünnem aber schwer schmelzbarem Glase, unter Ueberleiten von Kohlensäure, längere Zeit bis zum Erweichen des Glases erhitzt und dann sammt dem Glase in kaltes Wasser geworfen wurde, bildete das Schwefelantimon theils ein aufschwimmendes rothbraunes Pulver, theils ein grobkörniges schwarzes, mit Glassplittern gemengtes Pulver. Letzteres gab auf unglasirtem Porcellan einen braunrothen Strich; es wurde beim Pulvern um so röther, je feiner das Pulver war. Das spec. Gewicht der Stücke war 4,167, das des daraus erhaltenen rothen Pulvers (nach Berücksichtigung einer geringen Beimengung von Glassplit-

tern) 4,28. Fuchs' Beobachtung, dafs das amorphe Schwefelantimon härter sey, als das krystallisirte, fand Rose bestätigt; er fand ersteres noch etwas härter als Kalkspath.

Bei dem Einbringen von geschmolzenem krystallisirtem Schwefelantimon in kaltes Wasser verbreitete sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff. Rose untersuchte defshalb die so entstehende amorphe Modification auf einen Gehalt an Antimonoxyd, welcher indefs durch Reduciren des amorphen Schwefelantimons mittelst Wasserstoffgas und Ermittelung, ob sich dabei Wasser bilde, sich nicht darin nachweisen liefs.

Rose erhielt beim Eintauchen von in Glas geschmolzenem krystallisirtem Schwefelantimon in kaltes Wasser meistens nur Gemenge von der rothen und der schwarzen Modification, die im Ganzen ein schwarzes Pulver gaben. Beim Eingiefsen eines dünnen Strahls bei starker Hitze geschmolzenen schwarzen Schwefelantimons in Wasser wurde ein grobkörniges Product erhalten, das an allen Stellen auf unglasirtem Porcellan einen schwarzen Strich gab und dessen Pulver schwarz war.

Wird schwarzes Schwefelantimon in einem Stück einer Barometerröhre in einem raschen Strom von Kohlensäuregas geschmolzen, so verflüchtigt sich etwas davon und bildet bei der alsbaldigen raschen Abkühlung eine geringe Menge eines zinnoberrothen Sublimats.

Das amorphe Schwefelantimon ist sowohl als grobes schwarzes wie auch als feines rothes Pulver ein Nichtleiter der Electricität.

Das rothe Schwefelantimon wird durch Erwärmen auf 200° in die schwarze Modification übergeführt; das Pulver zeigt dann unter dem Mikroscop krystallinisches Ansehen und (nach Berücksichtigung von etwas beigemengtem Glas)

das spec. Gew. 4,66. Bei 180° wird das rothe Schwefelantimon zwar viel dunkler gefärbt, nimmt aber beim Erkalten wieder die ursprüngliche rothe Farbe an. — Auch durch Säuren kann die rothe Modification in die schwarze übergeführt werden. In kalter, mäfsig starker Salzsäure löst sich das rothe Schwefelantimon in der Kälte nur wenig auf, färbt sich aber darin allmälig schwarz; schneller geschieht diefs beim Erhitzen, bei welchem aber auch zuletzt vollständige Lösung stattfindet. Beim Kochen der rothen Modification mit so stark verdünnter Salzsäure, dafs nur wenig gelöst wird, erfolgt die Umwandlung in die schwarze Modification schon nach einer Viertelstunde. Concentrirte Schwefelsäure, welche mit rothem Schwefelantimon schon in der Kälte schweflige Säure entwickelt, bewirkt die Umwandlung in die schwarze Modification nicht; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt diese Umwandlung nur langsam und unvollständig ein. Beim Kochen mit verdünnter Weinsäure oder mit Weinstein und Wasser verändert das rothe Schwefelantimon seine Farbe nicht.

Das aus Antimonoxydlösungen mittelst Schwefelwasserstoff gefällte orangefarbige Schwefelantimon hält bekanntlich nicht nur etwas von der Säure der Lösung hartnäckig zurück, sondern auch mit noch gröfserer Hartnäckigkeit einen Gehalt an Wasser. In solchem, bei 190° getrocknetem Schwefelantimon wurden noch 0,61 pC. Wasser gefunden; bei 200° wird es, unter Umwandlung in die krystallinische schwarze Modification, wasserfrei. Auch durch den Einflufs von Säuren, namentlich von Salzsäure erfolgt diese Umwandlung, doch etwas schwieriger als die der durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Schwefelantimons dargestellten rothen Modification; durch Kochen mit Weinstein oder Weinsteinsäure wird diese Umwandlung nicht bewirkt. Das spec. Gewicht des mit Schwefelwasserstoff gefällten rothen Schwefelantimons

wurde etwas gröfser, als das des durch rasches Abkühlen bereiteten, gefunden, im Mittel = 4,421.

Ueber die Verbindungen des Schwefelantimons und Antimonoxyds.

H. Rose*) zeigte, dafs die Verschiedenheiten in der Beschaffenheit und der Farbe der aus Schwefelantimon und Antimonoxyd zusammengeschmolzenen Verbindungen (des s. g. vitrum antimonii) besonders von dem schnelleren oder langsameren Erkalten abhängen.

Wird wenig Oxyd mit viel Schwefelantimon zusammengeschmolzen und die Masse in eine Porcellanschale oder einen Porcellantiegel ausgegossen, so ist die erstarrte Verbindung schwarz, krystallinisch und metallglänzend, und nur an der Aufsenseite, namentlich wo die Abkühlung am raschesten stattfand, schwarz aber glasartig und von metallischem Demantglanz. Die glasartigen Stellen geben auf unglasirtem Porcellan einen rothen, die krystallinischen einen schwarzen Strich. Die krystallinische Verbindung leitet die Electricität, die glasartige nicht. Letztere läfst sich rein erhalten, wenn man die geschmolzene Masse in kaltes Wasser giefst; es entstehen kleine spröde schwarze Kügelchen, die auf Porcellan einen rothen Strich geben und vollkommene Nichtleiter der Electricität sind.

Bei dem Zusammenschmelzen von mehr Oxyd und weniger Schwefelantimon läfst sich die entstehende Verbindung doch noch krystallinisch erhalten, wenn man Sorge trägt, dafs die Erkaltung nur äufserst langsam stattfindet. Es wurde so eine vollkommen krystallinische grauschwarze Verbindung

---

*) Pogg. Ann. LXXXIX, 316.

erhalten, die ein Halbleiter der Electricität war und auf unglasirtem Porcellan einen Strich von schwarzer aber ins Röthliche stechender Farbe gab. — In gröfseren Tropfen auf kaltes Porcellan gegossen, erstarrte diese Verbindung zu aufsen glasartigen und röthlichen, innen körnigen und schwarzen Massen; der äufsere Theil gab auf Porcellan einen scharlachrothen Strich und leitete die Electricität nicht, der innere Theil gab einen schwarzen Strich und war ein Halbleiter der Electricität. — Wird die geschmolzene Verbindung in kaltes Wasser gegossen, so erhält man sie vollkommen glasartig, im durchscheinenden Licht etwas röthlich, und sie giebt dann einen gelbrothen Strich auf Porcellan.

Ueber das Wismuthoxydul.

R. Schneider*) hat Untersuchungen über das Wismuthoxydul angestellt. Er bespricht die früheren Versuche, dasselbe darzustellen, welche die gesuchte Verbindung gar nicht oder nicht rein ergaben, und theilt seine eigenen Versuche mit, die gleichfalls zum Theil nicht zum Ziele führten, aber die Kenntnifs des chemischen Verhaltens des Wismuths erweitern.

Weinsaure Wismuthoxydsalze und Doppelsalze zeigen beim Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas bis zu 100°, abgesehen von einem Verlust an Wasser, keine wesentliche Veränderung; beim Erwärmen auf 150 bis 160° (namentlich bei den einfachen Salzen) oder gegen 200° (bei dem weinsauren Wismuthoxyd-Kali) tritt Veränderung unter Braunwerden ein, zugleich aber immer von Anfang an auch die Bildung brenzlicher Producte. Eine Bildung von Wis-

*) Pogg. Ann. LXXXVIII, 45.

muthoxydul scheint nur vorübergehend statt zu finden, und es tritt unter weitergehender Zersetzung der Salze theilweise Reduction des Wismuthoxyds zu metallischem Wismuth ein.

Beim Erhitzen von schwefelsaurem Wismuthoxyd-Kali im Wasserstoffstrom entweicht gegen 300° unter Bräunung des Salzes Wasser und Schwefelsäure, bei etwas gesteigerter Temperatur zugleich etwas schweflige Säure, und der schwarze Rückstand enthält nun neben vielem Wismuthoxydul etwas Schwefelwismuth.

Bei dem Erhitzen einer Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd in Kali mit Traubenzucker auf 70 bis 80° C. wird das Wismuthoxyd direct zu metallischem Wismuth reducirt.

Wird einer mäfsig concentrirten heifsen Lösung von 5 Theilen Wismuthoxyd in Salpetersäure eine concentrirte heifse Lösung von 4 Theilen Weinsäure in Wasser zugesetzt, so bleibt die Mischung in der Hitze klar und scheidet nach dem Abkühlen kleine glänzende Krystalle aus, die mit einer kalten verdünnten (im Anfang mit etwas Salpetersäure versetzten) Lösung von Weinsäure sich auswaschen lassen. Für ihre Zusammensetzung giebt Schneider die Formel BiO_3, 3 $C_4H_2O_5$ + 6 HO; die Krystalle verloren bei 100° 9,12 pC. Wasser, 5 Aeq. entsprechend (berechnet 9,29 pC.). Für das bei 100° getrocknete Salz fand er BiO_3, 3 $C_4H_2O_5$ + HO; es verlor bei 160° 2,02 pC. Wasser, während sich für 1 Aeq. 2,05 pC. berechnen; über 160° bräunt und zersetzt sich das Salz.

Bei 100° getrocknetes Salz :

	berechnet	gefunden		
Wismuthoxyd	52,84	52,42	—	—
Kohlenstoff	16,40	16,28	17,09	16,96
Wasserstoff	1,60	1,63	1,68	—
Sauerstoff	29,15	—	—	—
	100,00.			

Nach dem Uebergiefsen dieses Salzes mit der 6- bis 8fachen Menge heifsen Wassers entsteht auf allmäligen Zusatz von Kali anfangs starke weifse Trübung, dann eine klare Lösung, die durch Zusatz von Wasser oder einer gröfseren Menge Alkali nicht getrübt wird. Löst man 1 Theil krystallisirten Zinnchlorürs und etwa 3 Theile Weinsäure in einer genügenden Menge heifsen Wassers und versetzt die Lösung vorsichtig mit Kali, bis sie neutral reagirt, so läfst sich diese Flüssigkeit ohne Trübung kochen und mit Wasser verdünnen, und der durch ferneren Zusatz von wenig Kali (vorzüglich beim Erwärmen) darin hervorgebrachte weifse Niederschlag wird durch Zusatz von mehr Kali wieder gelöst. Aus der Mischung von weinsaurem Wismuthoxyd-Kali und weinsaurem Zinnoxydul-Kali entstehen — bei mäfsiger Verdünnung der Lösungen bald schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei gröfserer Verdünnung beim Kochen — braune Niederschläge, welche Schneider als Doppelverbindungen von Wismuthoxydul, Zinnsäure und Weinsäure betrachtet, in welchen die Zinnsäure (ähnlich wie die Borsäure im Boraxweinstein) die Rolle einer Basis zu spielen scheine, und die bei Anwesenheit einer genügenden Menge Wasser in einem geringen Ueberschufs von Kali zu prächtig dunkelbraunen Flüssigkeiten auflöslich sind; dieselben lassen sich nicht gut filtriren und auswaschen. Das Wismuthoxydul kann aus der Verbindung mit Weinsäure und Zinnsäure nicht durch directe Behandlung mit concentrirtem Kali abgeschieden werden. Durch Zusatz gewisser Salze (kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron, Chlornatrium) lassen sich, nöthigenfalls bei Unterstützung durch Kochen, aus der schwach alkalischen Lösung des weinsauren Zinnsäure-Wismuthoxyduls braune Verbindungen von Zinnsäure und Wismuthoxydul abscheiden, die sich durch wiederholtes Lösen in kalihaltigem Wasser und Ausfällen durch Zusatz von kohlensaurem Natron und

Kochen von Weinsäure befreien und dann durch Auswaschen mit ausgekochtem Wasser reinigen lassen. Schneider glaubt, dafs sich hier im Wesentlichen eine Verbindung BiO_2, SnO_2 bilde. Bei Anwendung einer entsprechenden Lösung von Zinnsesquioxyd an der Stelle von Zinnoxydul erhielt er in ähnlicher Weise eine braune Verbindung, die er als BiO_2, 2 SnO_2 betrachtet. Diesen Verbindungen von Zinnsäure und Wismuthoxydul läfst sich die Zinnsäure durch Kali nur dann vollständig entziehen, wenn sie ohne Anwendung von Wärme abgeschieden worden sind.

Zur Darstellung des Wismuthoxyduls gab das Verfahren die genügendsten Resultate, die Mischung der Lösungen von gleichen Aequivalenten Wismuthoxyd und Zinnchlorür in mit möglichst wenig Salzsäure versetztem Wasser in eine mäfsig verdünnte Kalilösung zu giefsen, so dafs das Kali immer im Ueberschufs einwirkt, und dem hierbei entstehenden voluminösen schwarzbraunen Niederschag, der aus Zinnsäure und Wismuthoxydul besteht, die erstere durch Behandlung mit concentrirter Kalilösung (zuletzt bei mäfsiger Digestionswärme) zu entziehen. Die Zusammensetzung des so erhaltenen schwarzgrauen krystallinischen Pulvers, welches mit heifsem luftfreiem Wasser ausgewaschen, bei möglichst abgehaltener Luft filtrirt, und durch Auspressen zwischen Fliefspapier und dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet wurde, entsprach (nach Abrechnung einer kleinen, etwa 1 pC. betragenden, noch darin enthaltenen Menge Wasser) nahezu der Formel BiO_2 (wenn Bi = 208, für H = 1) :

	berechnet	gefunden					
Wismuth	92,86	92,98	92,95	92,82	92,64	92,60	92,69
Sauerstoff	7,14	—	—	—	—	—	—
	100,00.						

Bei der Einwirkung stärkerer Säuren wird das Wismuthoxydul zu Wismuth und Wismuthoxyd. Im feuchten

Zustand der Luft dargeboten nimmt es ziemlich schnell Sauerstoff auf und überzieht es sich mit weifsem Wismuthoxydhydrat. Das im leeren Raume getrocknete Oxydul zeigt bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Neigung sich höher zu oxydiren, bei Luftzutritt erhitzt verglimmt es augenblicklich zu gelbem Wismuthoxyd. In einer Kohlensäureatmosphäre geglüht giebt es das darin noch enthaltene Wasser ab, und wird es zu einem hellgrauen Pulver (dieselbe Veränderung scheint durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilösung einzutreten), welches sich dann selbst bei längerem Liegen an der Luft nicht merklich höher oxydirt und auch beim Glühen an der Luft nur langsam sich vollständig in Oxyd verwandelt.

Ueber das vermeintlich neue Metall Aridium.

In dem Chromeisenstein von Rörås glaubte Ullgren *) ein neues Metall enthalten, dem er den Namen *Aridium* beilegte. Bahr **) hat nun genau nach den Vorschriften Ullgren's die Versuche des letzteren zur Darstellung des neuen Metalls wiederholt, und ist zu dem Resultate gekommen, dafs das sogenannte Aridium Eisen mit einem Gehalt von Phosphor und wahrscheinlich etwas Chrom ist.

*) Diese Annalen LXXVI, 239.

**) J. pr. Chem. LX, 27.

Ausgegeben den 18. Februar 1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber schwefligsaure Kupferoxydulverbindungen.

Péan de Saint-Gilles *) hat Untersuchungen über die schwefligsauren Verbindungen des Kupferoxyduls mitgetheilt. Einfache Verbindungen zwischen schwefliger Säure und Kupferoxydul scheinen ihm eben so wenig zu existiren, wie solche zwischen schwefliger Säure und Kupferoxyd. Die schwefligsauren Doppelverbindungen des Kupferoxyduls theilt er in drei Klassen : I. Verbindungen, welche Kupferoxydul und Kupferoxyd enthalten, und die bei Einwirkung schwefliger Säure oder schwefligsaurer Alkalien auf überschüssig angewendete Kupferoxydsalze entstehen; II. Verbindungen, welche Kupferoxydul und Alkali enthalten, und die bei Behandlung von Kupferoxydsalzen mit überschüssigem schwefligsaurem Alkali entstehen; und III. complicirtere Verbindungen, die durch die Vereinigung gleicher Aequivalente der beiden vorhergehenden Verbindungen entstehen.

I. *Schwefligsaures Kupferoxyd-Kupferoxydul.* — Durch Einleiten eines langsamen Stroms von schwefliger Säure in eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd erhält man einen gelben flockigen Niederschlag, welcher bei Einwirkung von

*) Compt. rend. XXXVI, 1086.

mehr Säure sich wieder auflöst; derselbe entsteht auch bei Zusatz eines schwefligsauren Alkalis zu einem Kupferoxydsalz, hält aber in diesem Falle fast stets eine gewisse Menge schwefligsaures Alkali zurück. Diese Verbindung verändert sich nicht an trockner Luft; sie ist unlöslich in Wasser, ohne Zersetzung löslich in schwefliger Säure und Essigsäure. Sie löst sich auch in Kupferoxydsalzen unter smaragdgrüner Färbung der Flüssigkeit, löst sich in Ammoniak unter blauer Färbung, wird durch Kali zu einem grünlichen Gemenge von blauem Oxydhydrat und gelbem Oxydul. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2 + 5 HO$:

	berechnet	gefunden	
3 Cu	43,17	43,42	43,31
2 SO_2	29,09	29,16	28,70
5 HO	20,45	20,16.	

Diese gelbe Verbindung unterscheidet sich nur durch einen Mehrgehalt von 3 Aeq. Wasser von der durch Rammelsberg *) und Rogojski **) untersuchten rothen Verbindung, welche letztere auch beim Verdampfen der Lösungen der ersteren sich abscheidet, aber von dieser noch darin unterschieden ist, dafs die Lösungsmittel der gelben Verbindung auf sie nicht einwirken und Kali mit ihr ein bräunliches Gemenge von wasserfreiem Kupferoxyd und Kupferoxydul giebt.

II. Unter den *Verbindungen des schwefligsauren Kupferoxyduls mit schwefligsauren Alkalien* sind die mit Kali und namentlich mit Natron hervorgebrachten sehr unbeständig und schwierig rein zu erhalten. Durch Behandlung von Kupferchlorür mit überschüssigem schwefligsaurem Ammoniak erhielt Péan de Saint-Gilles ein Salz $Cu_2O, SO_2 + 7 (NH_4O, SO_2) + 10 HO$, welches in feinen, in der Mutterlauge beim

*) Pogg. Ann. LXVII, 397.

**) Diese Annalen LXXX, 255.

Erwärmen leicht wieder löslichen Nadeln krystallisirt und sich dann beim Abkühlen in voluminösen Prismen abscheidet; an feuchter Luft absorbirt es rasch Sauerstoff, bläut sich und riecht nach Ammoniak. — Durch Sättigung der Lösung des vorhergehenden Salzes mit schwefliger Säure wird das schon von Rogojski erhaltene, aus gleichen Aequivalenten der beiden einfachen Salze bestehende schwefligsaure Kupferoxydul-Ammoniak erhalten, welches unlöslich in Wasser ist. Péan de Saint-Gilles bestreitet, dafs durch längere Einwirkung von schwefliger Säure auf die letztere Verbindung reines schwefligsaures Kupferoxydul erhalten werde, wie Rogojski behauptete; seiner Ansicht nach ist die Bildung des dann entstehenden rothen Körpers von der gleichzeitigen Einwirkung der Luft abhängig, und der rothe Körper selbst schwefligsaures Kupferoxyd-Kupferoxydul.

III. *Verbindungen von schwefligsaurem Kupferoxyd-Kupferoxydul und schwefligsaurem Kupferoxydul-Alkali.* — Sättigt man concentrirte Lösungen von schwefligsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefliger Säure und mischt sie dann, so bleibt die entstehende schwefligsaure Verbindung in der überschüssigen Säure gelöst und die Flüssigkeit färbt sich nur grün. Nach einigen Stunden bildet sich eine reichliche Krystallisation eines hellgrünen Salzes, welches sich in der Mutterlauge nicht wieder auflöst. Für die Zusammensetzung dieses Salzes giebt Péan de Saint-Gilles die Formel $(Cu_2O, SO_2 + NH_4O, SO_2) + (Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2) + 5 HO$; er giebt an, auch ein mit dem vorhergehenden der Form und der Zusammensetzung nach übereinstimmendes Kalisalz erhalten zu haben, welches aber schwieriger darzustellen und unbeständiger sey.

Ueber die Einwirkung des Salmiaks auf Kupfer.

H. Ritthausen*) hat die Einwirkung des Salmiaks auf Kupfer untersucht.

Der Salmiak wird durch Kupfer nur zersetzt, wenn die Luft Zutritt hat. Ist aufserdem das Kupfer im Ueberschufs vorhanden, so bildet sich stets ein *weifses Salz*. Beim Erhitzen einer kaltgesättigten Salmiaklösung mit fein zertheiltem Kupfer bis nahe zum Sieden, so lange als keine starke Ammoniakentwickelung bemerkbar ist, wird eine Lösung erhalten, welche, selbst wenn sie ganz farblos war, sich beim Filtriren tief blau färbt und wenn sie sehr gesättigt ist sofort kleine weifse Krystalle ausscheidet. Bei langsamem Abkühlen der Lösung scheidet sich das weifse Salz in grofsen Rhombendodekaëdern ab, denen sich etwas später Krystalle eines blauen Salzes beimengen. Zur Reindarstellung des weifsen Salzes kann man die urspüngliche siedende Lösung unmittelbar in die Hälfte ihres Volumens Wasser filtriren, wo der gröfste Theil des blauen Salzes und auch etwas von dem weifsen unter Ausscheidung von gelbem Kupferoxydulhydrat zersetzt werden; nach nochmaligem Filtriren der noch warmen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten des Filtrats zahlreiche weifse Krystalle ohne alle Beimengung aus, die mit Alkohol gewaschen und zwischen Fliefspapier rasch getrocknet werden. Das weifse Salz wird durch Wasser unter gelber Färbung zersetzt; durch Alkohol wird es nicht zersetzt; in Säuren ist es ohne Zersetzung nicht löslich; in concentrirter heifser Salmiaklösung löst es sich unter Bläuung durch den Sauerstoff der Luft. Die Krystalle oxydiren sich an der Luft rasch oberflächlich und bedecken sich mit einer bläulichgrünen oder violetten Schichte; bei 100° verlieren sie selbst

*) J. pr. Chem. LIX, 369.

nach langer Zeit nur wenig an Gewicht unter brauner Färbung und Verflüchtigung von etwas Ammoniak; bei stärkerem Erhitzen entweicht nur Ammoniak, kein Salmiak, etwas Kupferchlorür, und es bleibt ein weifser Rückstand von Kupferchlorür. Die Zusammensetzung dieses weifsen Salzes ist Kupferchlorür-Ammoniak, $Cu_2Cl + NH_3$:

	berechnet	gefunden im Mittel
Kupfer	54,70	54,31
Chlor	30,63	30,38
Ammoniak	14,67	13,90
	100,00	98,59.

Die Bildung dieses Salzes erklärt sich nach dem Schema $2\ Cu + NH_4Cl + O = Cu_2Cl, NH_3 + HO$.

Aus einer Lösung des vorhergehenden Salzes in möglichst wenig concentrirter heifser Salzsäure schieden sich beim Erkalten weifse Krystalle ab, die sich an der Luft etwas bräunten, beim Erhitzen kein Ammoniak sondern nur Salmiak gaben und Kupferchlorür hinterliefsen, durch Wasser unter gelber Färbung zersetzt, durch Alkohol nicht verändert wurden. Sie schienen $3\ Cu_2Cl + 2\ NH_4Cl$ zu seyn (gefunden 48,4, berechnet 47,1 pC. Kupfer). Versuche, die Verbindung $Cu_2Cl + NH_4Cl$ darzustellen, waren erfolglos.

Aus der Flüssigkeit, welche Kupferchlorür - Ammoniak enthält, entsteht durch Einwirkung der Luft ein *blaues Salz*, welches sich aus sehr gesättigten Lösungen in langen dünnen Prismen, bei langsamerer Bildung aus weniger davon enthaltenden Flüssigkeiten in schönen grofsen Krystallen ausscheidet, welche rhombisch zu seyn scheinen und durch vierseitige Prismen mit auf die Prismakanten aufgesetzten Pyramiden gebildet sind. Schön erhält man auch diese blauen Krystalle, wenn man Salmiaklösung und Kupfer lange bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken läfst, wobei nur sehr wenig, dem Kupfer fest anhaftendes Kupferchlorür-Ammoniak

entsteht. Das blaue Salz zersetzt sich, wenn es noch mit Mutterlauge benetzt ist, rasch an der Luft und überzieht sich dabei mit einer matten bläulich-grünen Schichte; gut getrocknete gröfsere Krystalle werden an der Luft erst nach längerer Zeit matt und zersetzt, ihr violettes Pulver nach längerem Stehen an der Luft grünlich. Das blaue Salz wird durch Wasser und durch Alkohol zersetzt; beim Kochen mit Wasser scheiden sich Kupferoxydul und ein gelb-grünes Pulver ab, während Salmiak und Ammoniak vom Wasser aufgenommen werden. In Salmiaklösung ist es ziemlich reichlich aber unter theilweiser Zersetzung löslich. In Säuren ist es ohne Zersetzung nicht löslich. Bei 100° verliert es unter dunkelbrauner Färbung Wasser und vielleicht auch Spuren von Ammoniak, beim Glühen giebt es Salmiak, Ammoniak und als Rückstand Kupferchlorür. Die Analyse des blauen Salzes ergab seine Zusammensetzung aus Kupferchlorür-Ammoniak, Kupferchlorid-Ammoniak und Wasser, $Cu_2Cl, NH_3 + CuCl, NH_3 + HO$.

	berechnet	gefunden im Mittel
Kupfer	45,54	45,62
Chlor	33,90	34,21
Ammoniak	16,26	16,65
Wasser	4,30	—
	100,00.	

Aus der Lösung des blauen Salzes in warmer Salzsäure oder Salpetersäure krystallisirt beim Erkalten die schon früher mehrfach untersuchte Verbindung $CuCl + NH_4Cl + 2 HO$, deren Zusammensetzung Ritthausen bestätigte :

	berechnet	gefunden	
Kupfer	22,86	23,52	23,19
Chlor	51,20	50,80	
Ammonium	12,97	12,67	
Wasser	12,97	—	
	100,00.		

In der Mutterlauge von blauem Salz ist noch ein *grünes Salz* enthalten, dessen Menge beim Stehen dieser Mutterlauge an der Luft noch zunimmt; diese färbt sich dabei von oben aus grün. Aus solchen Lösungen, namentlich aus Salmiakflüssigkeit die wiederholt zur Darstellung des blauen Salzes angewendet wurde, krystallisirt das grüne Salz bei niedriger Temperatur in grofsen, schön ausgebildeten Würfeln, die durch Wasser zu einem blauen, später gelblich-grünen Pulver werden und etwas Chlorkupfer, Ammoniak und Salmiak an dasselbe abgeben, durch Alkohol in geringerem Grade zersetzt, durch Säuren nicht ohne Zersetzung gelöst werden. (Die Lösung in verdünnter heifser Salzsäure oder verdünnter Salpetersäure giebt Chlorkupfer-Salmiak). Bei 100° bleibt das grüne Salz unverändert, beim Glühen entwickelt es Ammoniak und Salmiak unter Hinterlassung von Kupferchlorür. Das grüne Salz besteht aus Kupferchlorid-Ammoniak und Chlorammonium, $CuCl, NH_3 + NH_4Cl$.

	berechnet	gefunden im Mittel
Kupfer	23,02	23,60
Chlor	51,56	50,73
Ammoniak u. Ammonium	25,42	23,92 Ammoniak
	100,00.	

Das s. g. *Braunschweiger Grün*, das bisher allein bekannte Product der Einwirkung des Salmiaks auf Kupfer, hält Ritthausen für ein secundäres Product. Es bleibt bei dem Auslaugen des hellblauen Pulvers zurück, das bei anhaltendem Kochen der Lösung des blauen krystallisirten Salzes in wässerigem Salmiak unter Ammoniakentwickelung, oder auch bei längerem Stehen dieses blauen Salzes mit seiner Mutterlauge an der Luft entsteht (in welch letzterem Fall es sich als hellblaue Kruste abscheidet), und dessen Entstehung von der Umwandlung des Kupferchlorürs in Kupferchlorid und Kupferoxyd begleitet ist; bei dem Auslaugen

dieses hellblauen Pulvers mit heifsem Wasser gehen Chlorkupfer, Ammoniak und Salmiak in Lösung. Dem ungelöst bleibenden Braunschweiger Grün, bei 100° getrocknet, giebt Ritthausen die Zusammensetzung CuCl, 3 CuO + 3 HO (bisher hatte man 4 HO darin angenommen), nach den Resultaten zweier Analysen von Producten verschiedener Darstellungen :

	berechnet	gefunden	
Kupferchlorid	31,44	27,03	29,53
Kupferoxyd	55,97	59,90	59,60
Wasser	12,59	—	—
	100,00.		

Ueber die Zusammensetzung des phosphorsauren Quecksilberoxyds.

R. Brandes*) untersuchte das durch Fällung bereitete Quecksilberoxydsalz der gewöhnlichen Phosphorsäure, welchem bisher die Formel 2 HgO, PO_5 beigelegt worden war. Eine aus überschüssigem Quecksilberoxyd mit reiner Salpetersäure bereitete Flüssigkeit wurde mit phosphorsaurem Kali (durch Neutralisiren von kohlensaurem Kali mit Phosphorsäure in der Wärme bereitet) gefällt; der weifse pulverförmige Niederschlag, welcher bei 100° wasserfrei wurde, ergab die Zusammensetzung 3 HgO, PO_5.

	berechnet	gefunden (bei 30° getrocknet)		
Quecksilberoxyd	81,82	79,9	80,2	79,5
Phosphorsäure	18,18	18,5	18,0	—
Wasser	—	1,4	—	—
	100,00.			

*) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 174.

Ueber schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Eissfeldt *) hat über krystallisirtes neutrales Quecksilberoxyd und die Darstellung von krystallisirbarem saurem Salz Versuche angestellt.

Neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd — auf gewöhnliche Weise bereitet durch Lösen von Quecksilber in überschüssiger Schwefelsäure und Verjagen des Ueberschusses der letztern durch längeres Erhitzen, bis eine Probe an der Luft nicht mehr feucht wird — wird, in dünner Schichte mit einer es gerade bedeckenden Menge Wasser übergossen, anfangs gelb, aber nach einer Stunde etwa beginnt die Bildung deutlicher Krystalle, mitunter einige Linien grofser farbloser quadratischer Säulen. Wurde etwas zu viel Wasser zugesetzt, so sind diesen farblosen Krystallen auch gelbe von basischem Salz beigemengt. Die farblosen, durch Wasser zersetzbaren Krystalle sind $HgO, SO_3 + HO$; das Wasser entweicht bei 100°.

	berechnet	gefunden				berechnet	gefunden
HgO, SO_3	94,27	—	—		HgO	72,99	72,82
HO	5,73	5,25	5,67		SO_3	27,01	27,28
	100,00					100,00	100,10.

Die nach dem Kochen des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Wasser vom Turpethum minerale abfiltrirte Lösung gab zur Krystallisation verdunstet silberglänzende sternförmig gruppirte, durch Wasser zersetzbare Blättchen von neutralem schwefelsaurem Quecksilberoxyd *A*, die bei 100° nur 2,08 pC. Wasser verloren. Auch aus einer zur Krystallisation verdunsteten Lösung von neutralem schwefelsaurem Quecksilberoxyd in überschüssiger Schwefelsäure wurde nur neutrales Salz in ähnlichen Blättchen *B* erhalten, die bei 100° 2,3 bis 2,8 pC. Wasser verloren.

---

*) Arch. Pharm. [2] LXXVI, 16.

	berechnet	gefunden (bei 100° getr.) A	B
HgO	72,99	71,98	72,89
SO_3	27,01	29,33	27,43
	100,00	101,31	100,32.

Ueber die Verbindungen der beiden Säuren des Selens mit den beiden Quecksilberoxyden

hat F. Köhler *) Untersuchungen angestellt.

1) *Einfach-selenigsaures Quecksilberoxydul*, welches schon von Berzelius beschrieben worden war, wurde durch Fällung von selenigsaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten. Es ist ein weifses, am Licht sich nicht veränderndes Pulver, das weder im leeren Raume noch bei 100° an Gewicht verliert oder die Farbe ändert. Bei stärkerem Erhitzen giebt es eine sehr geringe Menge Wasser ab, wird strohgelb, entwickelt gelben Rauch, indem unter theilweiser Zersetzung des Salzes Quecksilber und selenige Säure sublimiren, und schmilzt zuletzt zu dunkelbrauner Flüssigkeit, die sich unter Sieden vollständig verflüchtigt und zu braunen, mit bernstein- oder schwefelgelber Farbe durchsichtig und amorph erstarrenden Tropfen sublimirt. Es wird von Wasser nicht angegriffen, ist unlöslich in kalter, löslich in heifser Salpetersäure, wird durch Salzsäure von ausgeschiedenem Selen roth, durch Kalilösung schwarz gefärbt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist Hg_2O, SeO_2.

	berechnet	gefunden
Quecksilberoxydul	78,92	79,50
Selenige Säure	21,08	20,34
	100,00	99,84.

*) Pogg. Ann. LXXXIX, 146.

Dieses Salz im wasserfreien Zustand fand Köhler als stroh- bis citrongelbe erdige Masse neben andern Quecksilberverbindungen in den Quecksilbererzen von San Onofrio in Mexiko, und bezeichnet das natürlich vorkommende als *Onofrit.*

2) *Saures selenigsaures Quecksilberoxydul* entsteht aus dem vorhergehenden Salz, wenn dieses über seinen Schmelzpunkt (180°) erhitzt wird; es bildet eine dunkelziegelrothe, undurchsichtige, im Bruche krystallinisch-strahlige Masse, vom spec. Gewicht 7,350 bei 13°,5 C. Es zeigt im Allgemeinen das Verhalten des neutralen Salzes, wird aber selbst durch kochende Salpetersäure nur wenig verändert, die das neutrale Salz vollkommen löst. Es wurden darin die Bestandtheile im Verhältnifs 3 Hg_2O, 4 SeO_2 gefunden.

	berechnet	gefunden
Quecksilberoxydul	73,74	73,51
Selenige Säure	26,26	26,24
	100,00	99,75.

3) *Selensaures Quecksilberoxydul.* — Lösungen von selensaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxydul geben einen weifsen Niederschlag, wahrscheinlich wasserhaltiges neutrales Salz, der aber beim Auswaschen allmälig gelb wird und sich in geringer Menge löst. Das bei 100° getrocknete Salz ist schwach gelblich und wird am Licht bald grau. Durch Kalilösung wird es sogleich geschwärzt, durch kochende Salpetersäure weifs gefärbt, aber sonst wenig angegriffen, durch Salzsäure nicht in der Kälte, wohl aber in der Hitze von ausgeschiedenem Selen roth gefärbt. In der Hitze verhält es sich dem selenigsauren Quecksilberoxydul ähnlich. Die Analyse führte zu dem Verhältnifs 6 Hg_2O, 5 SeO_3, und Köhler selbst betrachtet es als wahrscheinlich, dafs das untersuchte Salz ein Gemenge von 4 At. Hg_2O, SeO_3 und 1 At. 2 Hg_2O, SeO_3 gewesen sey

	berechnet	gefunden
Quecksilberoxydul	79,73	78,60
Selensäure	20,27	21,22
	100,00	99,82.

4) *Selenigsaures Quecksilberoxyd.* — Im Widerspruch mit Berzelius' Angaben, der durch Eintragen von Quecksilberoxyd in selenige Säure ein sich ausscheidendes weifses neutrales und ein leichtlösliches krystallisirbares saures Salz erhalten hatte, beobachtete Köhler, dafs wässerige selenige Säure das auf trockenem Wege bereitete Quecksilberoxyd weder in der Kälte noch in der Hitze angreift, und das auf nassem Wege bereitete Quecksilberoxyd erst beim Erhitzen blafsgelb färbt, ohne es aufzulösen. Auch beim Abdampfen von auf nassem Wege bereitetem Quecksilberoxyd mit überschüssiger seleniger Säure bis zur Trocknifs blieb ein Rückstand, der an Wasser nur selenige Säure abgab, wobei dasselbe blafsgelbe Salz zurückblieb. Köhler schreibt den Widerspruch zwischen seinen und Berzelius' Beobachtungen auf Rechnung des verschiedenen Concentrationsgrades der angewendeten selenigen Säure. — Das blafsgelbe amorphe Salz verändert sich nicht am Licht, löst sich selbst in heifser Salpetersäure schwer, leicht hingegen in Salzsäure, giebt mit Kali gelbes Oxyd; beim Erhitzen entweicht eine sehr geringe Menge Wasser, es sublimirt ziemlich viel selenige Säure und reducirtes Quecksilber, und der Rückstand schmilzt dann zu brauner Flüssigkeit, die unter Hinterlassung von wenig Quecksilberoxyd zu schwefelgelben Tropfen sublimirt. Die Analyse entsprach dem Verhältnifs 7 HgO, 4 SeO_2, einer Verbindung oder wahrscheinlicher einem Gemenge von 3 At. 2 HgO, SeO_2 und 1 At. HgO, SeO_2.

	berechnet	gefunden
Quecksilberoxyd	77,28	76,99
Selenige Säure	22,72	22,52
	100,00	99,51.

5) *Basisch-selensaures Quecksilberoxyd.* — Quecksilberchlorid zersetzt sich nicht mit selensaurem Natron. Auf trockenem Wege bereitetes Quecksilberoxyd wird selbst durch kochende concentrirte Selensäure nicht angegriffen, während frisch auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd in heifser Selensäure schnell seine Farbe ändert und sich zum geringeren Theile auflöst. Das ungelöst bleibende Salz ist im feuchten Zustand lebhaft roth, nach dem Trocknen an der Luft und im Wasserbad etwas bräunlich. Es löst sich nicht in kalter, wohl aber in heifser Salpetersäure, leicht in Salzsäure, und giebt mit Kali gelbes Quecksilberoxyd. Beim Erhitzen giebt es, ohne zu schmelzen und unter schwarzbrauner Färbung, erst wenig Wasser ab, dann erscheinen reducirtes Quecksilber, selenige Säure und selenigsaures Quecksilberoxydul, endlich kommt der Rückstand unter Sublimation der eben genannten Substanzen zum Schmelzen und erstarrt dann wieder. Die Analyse gab die Zusammensetzung 2 (3 HgO, $\dot{S}eO_3$) + HO, welche, abgesehen vom Wassergehalt, der des Mineralturpeths analog ist.

	berechnet	gefunden
Quecksilberoxyd	82,64	82,75
Selensäure	16,21	15,52
Wasser	1,15	1,21
	100,00	99,48.

6) *Einfach-selensaures Quecksilberoxyd.* — Die vom vorhergehenden basischen Salze abgegossene saure Flüssigkeit gab beim Eindampfen in sehr gelinder Wärme kleine warzenförmige Gruppen von concentrisch-faseriger Structur, die nach dem Trocknen auf unglasirtem Porcellan und dann im leeren Raume als ein Haufwerk matter leichter Körner von schmutzig graugelblicher, am Licht sich nicht weiter ändernder Farbe erschienen. Wasser zersetzt dieses Salz schnell zu ungelöst bleibendem rothem basischem Salz, während nur wenig als saures Salz sich auflöst. Erhitzt schmilzt

das Salz leicht unter Abgabe von Wasser, dann von seleniger Säure, reducirtem Quecksilber, gelben Tropfen von selenigsaurem Quecksilberoxydul und Hinterlassung einer geringen Menge Oxyd. Die Analyse ergab die Zusammensetzung HgO, SeO_3 + HO.

	berechnet	gefunden
Quecksilberoxyd	59,86	59,25
Selensäure	35,20	35,16
Wasser	4,98	4,04
	100,00	98,45.

---

b. Organische Chemie.

Ueber einige Verbindungen des Cyans mit Kupfer.

Dufau *) hat die Verbindungen des Cyans mit Kupfer untersucht und darüber folgende, zum Theil mit den Resultaten früherer Beobachter nicht übereinstimmende Angaben mitgetheilt.

Bei der Fällung einer verdünnten Lösung eines Kupfersalzes mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von Cyankalium oder Blausäure, so dafs ein ziemlich grofser Theil des Kupfersalzes unzersetzt bleibt, entsteht ein etwas krystallinisch aussehender grüner Niederschlag, nach Dufau Cu_2Cy, CuCy, HO. Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einwirkung eines Stroms von Cyanwasserstoffgas auf in Wasser suspendirtes Kupferoxydhydrat, wo sich ein zuerst gelber Niederschlag bildet, welcher sich bald unter Cyanentwickelung grün färbt. Die Verbindung wird bei 100° ohne weitere Zersetzung wasserfrei; bei höherer Temperatur wird sie unter Cyanentwickelung zu Halb-Cyankupfer. Sie löst sich leicht in Cyankalium, und die farblose oder schwach bläuliche Lö-

*) Compt. rend. XXXVI, 1099.

sung wird bald zu einer perlmutterglänzenden Krystallmasse von Halb-Cyankupfer-Cyankalium, das sich hierbei unter Cyanentwickelung bildet. Durch Aetzkali wird sie zu Kupferoxyd und Halb-Cyankupfer-Cyankalium; Säuren scheiden daraus Halb-Cyankupfer, unter Bildung eines Kupferoxydsalzes und Entwickelung von Blausäure. Ammoniak löst die Verbindung zu einer blauen Flüssigkeit, die beim freiwilligen Verdunsten grüne Nadeln der unten beschriebenen Verbindung Cu_2Cy, $CuCy$, $2\,NH_3$ giebt.

Wird ein Kupfersalz durch eine solche Menge Cyankaliumlösung von mittlerer Concentration zersetzt, dafs fast alles Kupfer ausgefällt wird, so entsteht unter reichlicher Cyanentwickelung ein olivengelber amorpher pulveriger Niederschlag von der Zusammensetzung $2\,Cu_2Cy$, $CuCy$, HO. — Diese wie die vorhergehende Verbindung wird leicht, durch Temperaturerhöhung und namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Cyanwasserstoff, unter Verlust von Cyan zu Halb-Cyankupfer.

Die Darstellung des Einfach-Cyankupfers gelang nicht.

Wendet man Cyanammonium an der Stelle des Cyankaliums zur Fällung eines Kupfersalzes an, so entweicht gleichfalls viel Cyan, aber der so entstehende amorphe bläulichgrüne Niederschlag enthält immer Ammoniak in chemischer Verbindung und hat die Zusammensetzung Cu_2Cy, $CuCy$, NH_3, HO. Er verändert sich nicht an der Luft, bei 100° verliert er Wasser und Ammoniak; bei etwas stärkerer Hitze wird er zu Halb-Cyankupfer. Er löst sich wenig in kaltem Wasser, unter schwacher Bläuung desselben; beim Kochen mit Wasser wird er unter Ammoniakentwickelung zu gelöst bleibendem Halb-Cyankupfer-Cyanammonium und sich niederschlagendem Halb-Cyankupfer, welches eine bräunliche Färbung zeigt, aber der Formel Cu_2Cy entsprechend zusammengesetzt ist. — Die vorhergehende Verbindung löst sich leicht in Ammoniak zu einer himmelblauen Flüssigkeit, die bei freiwilligem Ver-

dunsten schöne grüne Nadeln von der Zusammensetzung Cu_2Cy, $CuCy$, $2\ NH_3$ giebt, welche sich an der Luft nicht verändern und unlöslich in Wasser sind. Einfacher bereitet man diese Verbindung durch Zuleiten von Cyanwasserstoff zu Kupferoxyd, welches in mit Blausäure versetztem wässerigem Ammoniak suspendirt ist; das überschüssige Kupferoxyd löst sich zuerst auf, dann zeigen sich in der Flüssigkeit kleine grüne glänzende Nadeln, bei deren Erscheinen man die Operation unterbricht; mehr von der Verbindung scheidet sich noch beim Erkalten der Flüssigkeit aus. Dieselbe bildet sich auch bei der Auflösung von Halb-Cyankupfer in Ammoniak; bei Abschlufs der Luft bereitet ist diese Lösung farblos, bei Zutritt von Sauerstoff färbt sie sich rasch blau und giebt sie beim Verdunsten grüne Nadeln der in Rede stehenden Verbindung. — Die vorhergehende Verbindung löst sich in der Wärme leicht in Ammoniak, und diese Lösung, durch Einleiten von Ammoniakgas stets mit diesem übersättigt gehalten, giebt beim Erkalten blaue Nadeln und Krystallblättchen von der Zusammensetzung Cu_2Cy, $CuCy$, $3\ NH_3$. An der Luft färbt sich diese Verbindung unter Verlust von Ammoniak grün.

Führt man bei der Darstellung der Verbindung Cu_2Cy, $CuCy$, $2\ NH_3$ durch Einleiten von Cyanwasserstoff zu in Ammoniak suspendirtem Kupferoxyd noch fort, wenn sich schon grüne Nadeln dieser Verbindung bilden, so lösen sich die Krystalle derselben wieder auf und die Flüssigkeit entfärbt sich dann allmälig. Durch Concentration und langsames Erkalten derselben erhält man schöne farblose Nadeln des Doppelsalzes Cu_2Cy, NH_4Cy, welches, wie die entsprechende Kaliumverbindung, nur wenig in Wasser löslich ist und bei längerem Kochen mit demselben zersetzt wird; bei 100° verliert es Cyanammonium und bei etwas stärkerem Erhitzen wird es zu reinem Halb-Cyankupfer.

Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Pikrinsäure

stellte A. Girard *) Untersuchungen mit folgenden Resultaten an.

Wird eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und es scheiden sich kleine dunkelrothe Krystalle aus. Bei dem Abdestilliren des Alkohols aus der Flüssigkeit scheidet sich Schwefel ab, und man erhält eine neue Quantität der rothen Krystalle. Diese sind das Ammoniaksalz einer Säure, welche sich auf Zusatz von Essigsäure zu der heifsen wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes nach einiger Zeit in schönen rothen Nadeln ausscheidet, die manchmal zu tafelartigen Aggregaten an einander gewachsen sind. Diese Säure ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_6N_3O_{10} = C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2$ und wird von Girard als *Pikraminsäure* bezeichnet.

	berechnet	gefunden			
Kohlenstoff	36,1	35,76	35,50	35,46	35,7
Wasserstoff	2,5	2,65	2,73	2,82	2,9
Stickstoff	21,1	21,50	21,42	21,48	21,4
Sauerstoff	40,3	40,09	40,35	40,24	40,2
	100,0	100,00	100,00	100,00	100,0.

Die Bildung dieser Säure erklärt sich nach der Gleichung

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 6\,SH = C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2 + 4\,HO + 6\,S.$$

Die Pikraminsäure ist löslich in Alkohol (die kalt gesättigte Lösung ist roth gefärbt; die Intensität der Färbung wird durch Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit bedeutend erhöht), fast unlöslich in Wasser, selbst in siedendem, löslich in Aether. Sie schmeckt nur schwach bitter. Bei 100° zeigt sie keine Veränderung, bei 165° schmilzt sie zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Stärker er-

*) Compt. rend. XXXVI, 421.

hitzt zersetzt sie sich unter Entwickelung theerartiger Dämpfe und Hinterlassung eines Rückstands von Kohle; unter den Zersetzungsproducten finden sich Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak. Auf glühenden Kohlen zeigt die Säure lebhaftes Verbrennen. In Schwefelsäure löst sie sich unter rother Färbung, und aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird auf Zutröpfeln von Ammoniak die Pikraminsäure unverändert wieder abgeschieden; gegen Salzsäure verhält sie sich ebenso. Heifse concentrirte Schwefelsäure zersetzt und verkohlt die Pikraminsäure. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie unter reichlicher Entwickelung salpetriger Dämpfe; die Flüssigkeit wird strohgelb und die Säure wird wieder zu Pikrinsäure. Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung von pikraminsaurem Ammoniak scheidet sich ein gelber pulveriger Körper ab, der in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, und sich aus letzterer Lösung harzartig ausscheidet.

Die Pikraminsäure verbindet sich leicht mit Basen und giebt damit im Allgemeinen krystallisirbare Salze; die untersuchten Salze waren wasserfrei, entsprechend der Formel RO, $C_{12}H_4(NO_4)_2NO$ zusammengesetzt. Das *Kalisalz* erhält man krystallisirt durch Zersetzung einer heifsen Lösung des Ammoniaksalzes mittelst Kali; es scheidet sich bei dem Erkalten in rothen, durchsichtigen, verlängerten rhombischen Tafeln ab, welche in Wasser ziemlich löslich, in Alkohol wenig löslich sind, und erst bei ziemlich hoher Temperatur unter schwacher Verpuffung und Hinterlassung eines Rückstands von Kohle zersetzt werden. Es ergab 19,9 pC. Kali, die Rechnung erfordert 19,8. — Das *Ammoniaksalz*, dessen Darstellung oben angegeben wurde, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in dunkelorangerothen rhomboëdrischen Tafeln ab, welche in Wasser und in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Das Salz ergab 26,9 pC. Stickstoff (berechnet 27,0). Bei längerem

Kochen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Salz unter Ausscheidung eines braunen Pulvers. Das Salz wird bei 100° nicht verändert, bei 135° verwittert es unter Verlust von Ammoniak, bei 165° schmilzt es und bei höherer Temperatur zersetzt es sich. — Durch Fällung einer heifsen Lösung von pikraminsaurem Ammoniak mittelst salpetersauren Baryts scheidet sich das *Barytsalz* in kleinen seideartigen, aus rothen und goldglänzenden Nadeln gebildeten Büscheln ab. Es ist in Wasser und in Alkohol wenig löslich. Es läfst sich ohne Veränderung bis auf 200° erhitzen; bei höherer Temperatur detonirt es unter Hinterlassung eines kohligen Rückstands. Es gab 27,9 pC. Baryt (berechnet 27,8). — Das *Kupfersalz* ist ein gelblich-grüner amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Säuren und in Ammoniak; es detonirt schwach. Gefunden wurden darin 17,2 pC. Kupferoxyd (berechnet 17,3). — Das *Bleisalz* wird mittelst Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft als orangefarbenes Pulver erhalten, welches löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in Ammoniak und in Säuren ist, beim Erhitzen explodirt, auch durch einen starken Schlag, aber ohne grofses Geräusch, detonirt. — Das *Silbersalz* wird durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mittelst salpetersauren Silberoxyds als ein ziegelrother amorpher Niederschlag erhalten, welcher sich am Licht nicht schwärzt, unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser ist, durch siedendes Wasser aber unter Hinterlassung eines unlöslichen Rückstands zersetzt wird. Es zersetzt sich unter Schwärzung bei etwa 140°, und der Rückstand schmilzt bei etwa 165°; auf glühenden Kohlen verbrennt es ohne zu detoniren. Es ergab 37,4, 37,6 und 37,1 pC. Silberoxyd (berechnet 37,6). — Die löslichen pikraminsauren Salze geben mit Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsalzen keine Fällung, mit Quecksilbersalzen einen rothen, in Säuren löslichen Niederschlag.

Ueber die Bildung der salicyligen Säure in den Blüthen der Spiraea ulmaria.

Nach L. A. Buchner *) bildet sich die in den Spiräablüthen enthaltene salicylige Säure aus Salicin. Die Blüthenknospen enthalten nur äufserst wenig von dieser Säure, schmecken aber der Weidenrinde ähnlich balsamisch zusammenziehend und bitter; bei der Destillation mit Wasser geht mit diesem nur äufserst wenig salicylige Säure über, während der Rückstand bei Destillation mit etwas zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure ein an salicyliger Säure viel reicheres Destillat giebt.

Der mit heifsem Wasser aus den im Frühjahr gesammelten und getrockneten Blüthenknospen von Spiraea ulmaria bereitete, gelbliche, angenehm riechende Auszug gab beim Fällen mit essigsaurem Bleioxyd einen hellgelben Niederschlag, in welchem eine sich anscheinend wie Citronsäure verhaltende organische Säure, eisenbläuender Gerbstoff, ein gelber Farbstoff, ein harzartiger Körper und eine gummiartige Materie enthalten waren. Die von diesem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wurde nach dem Ausfällen des Bleis mittelst Schwefelwasserstoffs eingedampft, wobei sie sich bräunlich färbte, und hinterliefs einen stark süfs und zugleich bitter schmeckenden Rückstand, welcher von Alkohol theilweise und unter Hinterlassung eines stark braun gefärbten, geschmacklosen Extractivstoffs gelöst wurde. Die alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdampfen eine amorphe, zähe, stark und anhaltend bitterschmeckende Masse, die mit concentrirter Schwefelsäure rothe Färbung gab, deren Lösung sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter Ausscheidung eines harzigen Körpers (Saliretin?) trübte, und welche bei der Destillation

*) J. pr. Chem. LIX, 51.

mit zweifach-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure neben Ameisensäure auch Tröpfchen von salicyliger Säure gab. Buchner betrachtet danach die aus der alkoholischen Lösung erhaltene Masse als ein Gemenge von Salicin mit viel Zucker, welcher letztere das Krystallisiren des ersteren verhinderte; die Reindarstellung des Salicins aus dieser Masse gelang nicht.

Nach dem Verblühen ist sowohl die salicylige Säure als das Salicin gröfstentheils verschwunden. — Auch die Blätter der Spiraea ulmaria enthalten neben viel Gerbstoff eine geringe Menge des Stoffs, aus welchem durch chromsaures Kali und Schwefelsäure salicylige Säure entsteht.

Ueber das feste Zersetzungsproduct bei Destillation der Stearinsäure mit Kalk.

Rowney *) untersuchte das feste Zersetzungsproduct, welches bei Destillation der Stearinsäure mit Kalk erhalten wird. Er destillirte käufliche, mit ihrem halben Gewicht Aetzkalk gemischte Stearinsäure in einem eisernen Gefäfs im Sandbad; das Destillat schied beim Erkalten Krystalle ab; behufs weiterer Reinigung mischte er diese nach dem Schmelzen mit Aether, prefste die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle aus, wiederholte diese Operationen mehrmals, und krystallisirte dann das feste Product noch einigemale aus Aether um. So erhielt er weifse Krystalltafeln, die in siedendem Alkohol löslich, in Aether leicht löslich waren, bei 76° C. schmolzen und bei 72° krystallinisch erstarrten. Durch heifse concentrirte Schwefelsäure wird diese Substanz unter Entwickelung schwefliger Säure verkohlt, durch Salpetersäure

*) Chem. Soc. Qu. J. VI, 97.

selbst beim Kochen nicht zersetzt, durch eine Mischung von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure beim Erhitzen unter Bildung einer flüchtigen öligen Säure zersetzt. Die Substanz ergab die Zusammensetzung :

	gefunden				berechnet	
Kohlenstoff	—	82,51	81,89	81,97	C_{28}	82,35
Wasserstoff	13,85	—	13,66	13,72	H_{28}	13,72
Sauerstoff	—	—	—	—	O	3,93
						100,00,

wonach diese Substanz der Zusammensetzung, wie auch dem Schmelzpunkt nach mit dem von Bussy *), Redtenbacher **) und Varrentrapp ***) untersuchten, durch Destillation der Stearinsäure oder der Margarinsäure mit Kalk erhaltenen festen Körper nahe übereinstimmt. Rowney entscheidet sich unter mehreren, der gefundenen Zusammensetzung nahe entsprechenden Formeln für $C_{28}H_{28}O$, auf Grund der Untersuchung eines von ihm erhaltenen Substitutionsproducts. Wird Brom der geschmolzenen Substanz zugesetzt, so tritt sogleich Einwirkung ein, Bromwasserstoffsäure wird frei und eine rothe ölige Flüssigkeit bildet sich, die unter Wasser zu einer krystallinischen Masse erhärtet. Zur Reinigung von Brom wurde dieselbe mit verdünntem wässerigem Ammoniak und dann mit kaltem Alkohol gewaschen; aus ihrer Lösung in kaltem Aether schied sie sich beim freiwilligen Verdunsten derselben in Büscheln federiger Krystalle aus, die aus mikroscopischen quadratischen Blättchen bestanden. Diese Substanz schmolz bei 43 bis 45° und ergab folgende, am besten mit der Formel $C_{28}H_{27}BrO$ übereinstimmende Zusammensetzung :

---

*) Diese Annalen IX, 260.

**) Daselbst, XXXV, 58.

***) Daselbst, XXXV, 80.

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	59,77	59,95	—	C_{28}	59,70
Wasserstoff	9,78	9,75	—	H_{27}	9,58
Brom	—	—	27,93	Br	27,85
Sauerstoff	—	—	—	O	2,87
					100,00.

Das als $C_{28}H_{28}O$ betrachtete Zersetzungsproduct der Stearinsäure bezeichnete Rowney als *Stearen*. — Jod wirkt selbst beim Schmelzen auf dasselbe nicht ein.

Ueber die Constitution des Stearins.

P. Duffy *) erhielt bei der Analyse von Stearin, welches durch 25maliges Umkrystallisiren von Hammeltalg aus Aether dargestellt war und seinen zweiten Schmelzpunkt **) bei 62°,5 hatte, folgende Resultate (die Verbrennungen wurden mittelst chromsauren Bleioxyds ausgeführt) :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	77,40	77,37	77,05	76,81	76,99
Wasserstoff	12,18	12,42	12,23	12,40	12,27
Sauerstoff	10,42	10,21	10,72	10,79	10,74
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Mittel dieser Resultate ist, verglichen mit den Resultaten Lecanu's ***) und Heintz' †) :

	Lecanu	Heintz	Duffy
Zweiter Schmelzpunkt	62°	62°	62°,5
Kohlenstoff	76,90	76,74	77,12
Wassersoff	12,44	12,42	12,30
Sauerstoff	10,66	10,84	10,58
	100,00	100,00	100,00.

---

*) Chem. Soc. Qu. J. V, 303.

**) Vergl Duffy's frühere Abhandlung in diesen Ann. LXXXIV, 291.

***) Diese Ann. XII, 25.

†) Daselbst, LXXX, 296.

1 bis 2 Grm. dieses Stearins wurden in einem kleinen Kolben mittelst weingeistiger Kalilösung verseift, der Weingeist fast vollständig im Wasserbade abdestillirt, und Wasser zugesetzt, welches die gebildete Seife klar löste. Die Lösung wurde nach dem Erhitzen im Wasserbad, bis aller Geruch nach Weingeist verschwunden war, durch schwach überschüssige verdünnte Schwefelsäure zersetzt; die ausgeschiedene fette Säure wurde nach dem Erkalten abgenommen, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. In zwei Versuchen wurden so aus 100 Theilen Stearin 95,76 und 95,51 Theile fette Säure erhalten. Ein dritter Versuch ergab 95,50 Theile fette Säure; zur Bestimmung des Glycerins wurde hier die von der fetten Säure getrennte glycerinhaltige Lösung von schwefelsaurem Kali bei Dampfhitze fast bis zur Trockne eingedampft, festes kohlensaures Kali zugesetzt, das Glycerin mittelst wasserfreien Weingeists ausgezogen, das weingeistige Filtrat über Schwefelsäure im luftleeren Raume verdunstet, bis das Gewicht des Rückstands constant blieb; das so erhaltene Glycerin betrug 8,94 auf 100 Theile des angewendeten Stearins.

Im Mittel aus diesen Versuchen wurden also aus 100 Stearin 8,9 Glycerin und 95,6 fette Säure erhalten, die jedesmal bei 64°,7 schmolz. Die fette Säure ergab bei der Verbrennung mit chroms. Bleioxyd :

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	75,85	75,74	75,79
Wasserstoff	12,42	12,54	12,48
Sauerstoff	11,73	11,72	11,73
	100,00	100,00	100,00.

Mit dieser Säure, die indefs keine ganz reine Substanz war, bereitete Duffy das Natronsalz durch Lösen der Säure in kochendem wässerigem kohlensaurem Natron, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen des Natronsalzes der fetten Säure

mit siedendem wasserfreiem Weingeist, Abdampfen dieser Lösung; und das Silbersalz durch Zersetzen einer Lösung dieses Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, Auswaschen und Trocknen bei 100° bei möglichstem Abschlufs des Sonnenlichts. Das Silbersalz ergab 27,79 pC. Silber, das Natronsalz 7,85 und 7,76 pC. Natrium.

Das Aequivalentgewicht der freien Säure (Salz, worin 1 Aeq. Metall durch 1 Aeq. Wasserstoff vertreten) berechnet sich aus der Zusammensetzung des Natronsalzes zu 273, und das des Stearins somit zu 285 (95,6 : 100 = 273 : 285). 100 Theile Stearin enthalten 77,12 Kohlenstoff; die daraus entstandenen 95,6 fette Säure 72,44 Kohlenstoff; die Differenz an Kohlenstoff (77,12 — 72,44 = 4,68) war in die Zusammensetzung des Glycerins eingegangen. Dieses Resultat ist unverträglich mit der gewöhnlichen Annahme, bei der Verseifung eines Fetts trete an die Stelle von 1 Aequivalent Lipyloxyd C_3H_2O 1 Aequivalent der angewendeten Base, und 2 Aeq. des so ausgeschiedenen Lipyloxyds bilden mit 4 Aeq. Wasser s. g. Glycerinhydrat $C_6H_8O_6$; nach der letzteren Betrachtungsweise und dem eben angegebenen Aequivalentgewicht des Stearins müfsten nämlich $\frac{18}{285}$ (3 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Stearin) = 6,31 Theile Kohlenstoff aus 100 Theilen Stearin in die Zusammensetzung des Glycerins eingehen. Das von Duffy gefundene geringere Resultat wird aber durch die früheren Untersuchungen Chevreul's*) bestätigt, wonach aus 100 (ungereinigtem) Fett 4,18, 4,69, 4,49 Kohlenstoff nicht in die Zusammensetzung der bei der Verseifung zum Vorschein kommenden Säure, sondern in die des Glycerins eingingen. — Mit der Erfahrung übereinstimmendere Zahlen berechnen sich unter der Voraussetzung, dafs aus 1 Aeq. Fett nicht 3 sondern 2 Aequivalente Kohlenstoff in die Zu-

*) Recherches sur les corps gras, 333 bis 343.

sammensetzung des Glycerins eingehen; für das von Duffy untersuchte Stearin berechnet sich die Menge Kohlenstoff, die bei der Verseifung von 100 Fett in Form von Glycerin auftritt, nach dieser Annahme zu 4,21, und auch mit Chevreul's Versuchen stimmen die nach dieser Annahme geführten Rechnungen nahe überein.

Nach der früher angenommenen Lipyltheorie unterscheiden sich s. g. neutrales Fett und die daraus abgeschiedene Säure dadurch, dafs in der letzteren 1 Aeq. HO an der Stelle von 1 Aeq. Lipyloxyd C_3H_2O in dem ersteren enthalten seyn soll; in einer gewissen Menge Fett und der daraus abgeschiedenen Säure müfste hiernach gleich viel Sauerstoff enthalten seyn. Die Erfahrung spricht auch in dieser Beziehung gegen die Lipyltheorie; 100 des von Duffy dargestellten Stearins enthalten 10,58 Sauerstoff, aber die aus 100 Stearin erhaltenen 95,6 fette Säure enthalten mehr, nämlich 11,21 Sauerstoff. Auch in diesem Punkt stimmen Chevreul's ältere Versuche mit diesen neueren Duffy's überein, dafs in einer bestimmten Menge fetter Säure mehr Sauerstoff enthalten ist, als in der Quantität neutralen Fetts, aus welcher sich jene Menge fetter Säure abscheiden läfst; und Duffy hält es für das Wahrscheinlichste, dafs der Mehrgehalt an Sauerstoff in der fetten Säure auf der Aufnahme von Wasser bei der Verseifung beruhe.

Duffy analysirte ferner Stearin aus Hammeltalg, welches 32mal aus Aether umkrystallisirt worden war, seine drei Schmelzpunkte *) bei 52°, 64°,2 und 69°,7 hatte und eine bei 66°,5 schmelzende Säure gab. Dieses Stearin ergab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd :

---

*) Vergl. Duffy's frühere Untersuchung in diesen Annalen LXXXIV, 291.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	76,53	76,56	76,02	76,20	76,28
Wasserstoff	12,27	12,11	12,10	12,16	11,95
Sauerstoff	11,20	11,33	11,88	11,64	11,77
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Stearin aus Ochsentalg, welches seine drei Schmelzpunkte bei 51°, 63° und 67° hatte, zeigte dieselbe Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	76,87	76,87
Wasserstoff	12,24	12,15
Sauerstoff	10,89	10,98
	100,00	100,00.

Als Stearin aus Hammeltalg mit Bleioxyd und einer zur Lösung des Stearins hinreichenden Menge wasserfreien Weingeists vier Stunden lang und unter häufigem Umschütteln im Wasserbad kochend erhalten wurde, wobei der verdampfende Weingeist von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, trat keine Veränderung des Bleioxyds oder des Stearins ein, so dafs Verseifung nicht vor sich zu gehen scheint, wenn nicht Wasser zugegen ist.

Duffy theilt noch einige früher von ihm ausgeführte Versuche mit, welche er noch in der Voraussetzung anstellte, die Fette seyen den gewöhnlichen Salzen analog zusammengesetzt und Verseifung bestehe in dem Eintreten von Alkali an die Stelle von Lipyloxyd. Die Absicht war, Verbindungen darzustellen, in welchen das Lipyloxyd statt mit Wasser zu Glycerin, mit dem Oxyd eines Aetherradicals verbunden sey. Zu diesem Ende liefs er die aus Alkalimetallen und Alkoholen entstehenden Verbindungen (Alkohole, in welchen 1 Aeq. H durch 1 Aeq. K oder Na vertreten ist) auf Stearin einwirken.

Bei dem Kochen einer Lösung von Natrium in wasserfreiem Weingeist mit Stearin, dessen Menge der des Natriums beinahe äquivalent war, bildete sich eine Flüssigkeit, die nach dem Erkalten gallertartig erstarrte. Der Weingeist

wurde dann im Wasserbade abdestillirt, und die gebildete Seife in Wasser gelöst. Auf dieser Lösung schwamm eine ölige Schichte, die nach dem Waschen und Trocknen 23,4 pC. vom Gewicht des angewendeten Stearins wog; die Seife wurde mit Salzsäure zersetzt und die sich abscheidende fette Säure getrennt, die 73,4 pC. vom Gewicht des angewendeten Stearins wog; in der von der fetten Säure getrennten Flüssigkeit war Glycerin enthalten, dessen Menge nicht bestimmt wurde. — Die ölige Substanz erstarrte beim Abkühlen zu einer durchscheinenden, bei 29° schmelzenden Masse, die sich leicht in Weingeist und in Aether löste und deren Schmelzpunkt sich durch Umkrystallisiren aus Weingeist auf 33°,7 erhöhen liefs; sie krystallisirte nicht aus der ätherischen Lösung, wurde durch wässeriges Kali nicht merklich angegriffen, aber durch weingeistige Kalilösung leicht verseift; bei der Destillation ging sie bei 224° unter theilweiser Zersetzung über, während ein schwarzer Rückstand blieb. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd die Zusammensetzung :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	76,53	75,12	74,99
Wasserstoff	12,50	12,85	12,88
Sauerstoff	10,97	12,03	12,13
	100,00	100,00	100,00.

Hiernach betrachtet Duffy diese ölige Substanz als identisch mit dem von Redtenbacher *) untersuchten Stearinsäureäther, und er fand auch ihre physikalischen Eigenschaften ganz mit denen des durch Einwirkung von salzsaurem Gas auf eine weingeistige Lösung von Stearinsäure gebildeten Stearinsäureäthers übereinstimmend.

Gasförmige Producte bilden sich bei der Einwirkung einer Lösung von Natrium in Weingeist auf Stearin nicht. Wird

---

*) Diese Annalen XXXV, 51.

Stearinsäure an der Stelle von Stearin angewendet, so bildet sich kein Stearinsäureäther, sondern nur stearinsaures Natron.

Durch Einwirkung einer Lösung von Natrium in reinem Amylalkohol auf Stearin in gleicher Weise wurde stearinsaures Amyloxyd gebildet, welches bei 25°,5 schmolz und sich in jeder Beziehung mit dem durch Einleiten von salzsaurem Gas in eine Lösung von Stearinsäure in Amylalkohol gebildeten übereinstimmend verhielt. Unter seinem Schmelzpunkt war es durchscheinend, weich und klebrig, geschmolzen eine klare Flüssigkeit; es löste sich leicht in Weingeist und in Aether, war aber aus keiner dieser Lösungen in Krystallen zu erhalten; die alkoholische Lösung erstarrte in einer Kältemischung gallertartig. Wässeriges Kali wirkte darauf nicht ein, aber weingeistiges Kali bildete damit rasch stearinsaures Natron und Amylalkohol.

Bei der Anwendung von Palmitin (mit dem zweiten Schmelzpunkt 61°) an der Stelle von Stearin wurden entsprechende Resultate erhalten. Es wurde Palmitin mit einer Lösung von Natrium in Amylalkohol einige Zeit gekocht, die Flüssigkeit dann mit einer Lösung von Chlorcalcium in Amylalkohol versetzt, wo ein Niederschlag entstand, der Amylalkohol nachher vollständig verjagt, ohne dafs etwas anderes gleichzeitig entwich, der Rückstand nach einander mit wasserfreiem Aether, wasserfreiem Weingeist und Wasser behandelt. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdampfen das palmitinsaure Amyloxyd als eine dem stearinsauren Amyloxyd sehr ähnliche, aber schon bei 13°,5 schmelzende Substanz, deren weingeistige Lösung in einer Kältemischung undurchsichtig und gallertartig wurde, ohne indefs Krystalle zu geben; bei der Analyse mit Kupferoxyd und chlors. Kali ergab das palmitinsaure Amyloxyd :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	78,60	77,30
Wasserstoff	12,91	12,88
Sauerstoff	8,49	9,82
	100,00	100,00.

Die weingeistige Flüssigkeit enthielt Glycerin, eine kleine Menge palmitinsaures Amyloxyd, etwas palmitinsauren Kalk und Chloride; die wässerige Flüssigkeit enthielt nur unorganische Salze.

Wurde bei diesen Operationen mehr Natrium angewendet, als dem vorhandenen Stearin äquivalent war, so bildete sich weniger Aether, und bei 2 Aeq. Natrium auf 1 Aeq. Stearin trat gar keine Bildung eines Aethers ein.

Bei Anwendung von Lösungen von Kalium in Alkoholen wurden dieselben Resultate erhalten, wie bei Anwendung von Natriumlösungen. Eine wasserfreie Lösung von Ammoniak in Weingeist schien selbst bei längerem Kochen mit Stearin auf dieses nicht verändernd einzuwirken.

Duffy untersuchte noch die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids PCl_5 auf Glycerin. Bei Mischung der beiden Substanzen wird Wärme entwickelt, die Mischung wird zähe und beim Erkalten hart; bei der Behandlung derselben mit Wasser oder besser mit kohlensaurem Natron erhält man eine Substanz von beträchtlich gröfserem specifischem Gewicht als Wasser und ähnlichem Aussehen wie gefällte Kieselerde. Bei dieser Einwirkung mufs man das Glycerin so concentrirt als möglich anwenden, es in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umrühren zu dem Phosphorsuperchlorid setzen und mit dem Zusetzen aufhören, sobald das Phosphorsuperchlorid zersetzt ist. Bei Anwendung von verdünnterer Glycerinlösung oder bei Zusatz von zuviel derselben auf einmal zersetzt sich das Superchlorid hauptsächlich zu Phosphorsäure und Salzsäure, welche das erwähnte

neue Product auflösen und verändern. Ein Theil dieses neuen Products wurde bis zur vollständigen Entfernung von Salzsäure und Phosphorsäure ausgewaschen; es enthielt alsdann noch Chlor, aber keinen Phosphor. Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das neue Product nur wenig ein, löst es aber in der Wärme leicht; kaltes wässeriges Kali löst es nicht, siedendes wässeriges Ammoniak sehr langsam, siedende Essigsäure gleichfalls sehr langsam; aus keiner dieser Lösungen wird es durch Neutralisiren derselben wieder ausgeschieden. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Kaltes Wasser wirkt darauf nicht ein, aber durch siedendes Wasser wird es langsam gelöst, und die Lösung hinterläfst beim Abdampfen einen harten, durchsichtigen, Wasserdampf rasch anziehenden Körper, der an der Luft in einigen Tagen unter Absorption eines gleichen Gewichts Wasser zu einer zähen, sauer reagirenden Masse wird. — In der salzsauren Lösung des neuen Products liefs sich nach dem Neutralisiren kein Glycerin auffinden.

Ueber die Zusammensetzung des Rindstalgs.

Heintz *) fand bei der Untersuchung des Rindstalgs, übereinstimmend mit Duffy (vergl. S. 291), dafs das in demselben enthaltene Stearin dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das aus Hammeltalg erhaltene **). Er stellte das Stearin aus dem Rindstalg dar, indem er das geschmolzene Fett in warmen Aether gofs, nach dem Erkalten der Lösung das ausgeschiedene Stearin auspreſste, und diese Operation mehrmals wiederholte. Für drei Präparate aus dem Talg von drei verschiedenen Thieren fand er so folgende Schmelz-

*) Pogg. Ann. LXXXIX, 579.

**) Heintz' Analyse des letzteren vgl. in diesen Ann. LXXX, 296.

punkte und Zusammensetzung (alle Analysen wurden mit Kupferoxyd im Sauerstoffgasstrom ausgeführt) :

	I.	II.	III.
Schmelzpunkt	61°,2 C.	61°	60°,7
Kohlenstoff	76,61	76,54	76,35
Wasserstoff	12,61	12,30	12,32
Sauerstoff	10,78	11,16	11,33
	100,00	100,00	100,00.

Bei der weiteren Untersuchung des Rindstalgs befolgte Heintz das von ihm bei der Zerlegung des Menschenfetts *) und des Hammeltalgs **) eingeschlagene Verfahren, wendete aber zur fractionirten Fällung der festen fetten Säuren stets essigsaure Magnesia an.

Der flüssige Theil der aus dem Rindstalg erhaltenen fetten Säuren bestand wesentlich aus Oelsäure, enthielt aber noch eine geringe Menge einer anderen Säure von niedrigerem Atomgewicht. Beide flüssigen Säuren sind vorzugsweise in dem in Aether löslichen Theile des Bleisalzes der leichter in Alkohol löslichen fetten Säuren enthalten, und lassen sich in der Art von einander trennen, dafs man ihre Barytsalze mit Aether behandelt, wo der ölsaure Baryt meist ungelöst bleibt, während das Barytsalz der anderen Säure sich leicht auflöst. Das letztere Salz suchte Heintz durch wiederholtes Fällen der ätherischen Lösung mittelst wenig Alkohol, bis der anfangs klebrige Niederschlag flockig erschien, zu reinigen; die so erhaltene etwas gelbliche Barytverbindung enthielt, bei 110° getrocknet, 45,62 pC. Kohlenstoff, 6,44 Wasserstoff, 33,38 Baryt; der Differenz dieser Zahlen mit den für das Barytsalz der ähnlichen im Hammeltalg gefundenen Säure gefundenen ungeachtet glaubt Heintz doch, dafs die im Rindstalg und im Hammeltag neben Oelsäure enthaltene flüssige

*) Diese Ann. LXXX, 297.

**) Daselbst, LXXXIV, 297.

Säure identisch sey, und hält das aus dem Rindstalg dargestellte Barytsalz für die reiner erhaltene Verbindung.

Den von dem eben besprochenen Barytsalz gereinigten ölsauren Baryt fand Heintz, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, der Formel BaO, $C_{36}H_{33}O_3$ entsprechend zusammengesetzt :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	61,82	—	61,20
Wasserstoff	9,44	—	9,45
Sauerstoff	6,88	—	7,45
Baryt	21,86	21,87	21,90
	100,00		100,00.

Den festen Theil der fetten Säuren des Rindstalgs fand Heintz, wie den entsprechenden der Säuren des Hammeltalgs, aus Stearinsäure und Palmitinsäure bestehend; nur schien im Rindstalg die Menge der Palmitinsäure gegen die der Stearinsäure etwas gröfser zu seyn. Bei dem successiven Scheiden der Säuren erhielt Heintz auch wieder Säuren von den Eigenschaften der s. g. Anthropinsäure (Schmelzpunkt 56°) und Margarinsäure (60°), die er als Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure erkannte.

Die aus dem Rindstalg erhaltene Stearinsäure (Schmelzpunkt 69 bis 69°,2) und Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62°) stimmten mit den aus Hammeltalg dargestellten vollkommen überein; die Zusammensetzung ergab sich :

Stearinsäure.

	berechnet	gefunden	
C_{36}	76,06	75,77	75,85
H_{36}	12,68	12,59	12,69
O_4	11.26	11,64	11,46
	100,00	100,00	100,00.

Palmitinsäure.

	berechnet	gefunden	
C_{32}	75,00	75,00	74,95
H_{32}	12,50	12,71	12,60
O_4	12,50	12,29	12,45
	100,00	100,00	100,00.

Heintz untersuchte ferner mehrere *Verbindungen der Palmitinsäure*, die er nach den für die Verbindungen der

Stearinsäure angewendeten Darstellungsweisen *) bereitete; die Palmitinsäure war, wo Nichts Anderes bemerkt ist, aus Rindstalg erhalten.

Das palmitinsaure Natron scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als eine gallertartige Masse ab, die aber bei längerer Einwirkung einer hinreichenden Menge Alkohol zu blätterigen Krystallen wird; getrocknet ist es farblos.

	berechnet	gefunden	
C_{32}	69,06	68,67	—
H_{31}	11,15	11,15	—
O_3	8,64	9,15	—
NaO	11,15	11,03	11,08
	100,00	100,00.	

Palmitinsaure Magnesia bildet einen schneeweifsen, höchst lockeren krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erkalten der Lösung in kochendem Alkohol fast vollständig wieder abscheidet und dabei in mikroscopischen rechtwinkligen Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei etwa 120° C.

	Berechnet :	Gefunden : Aus Rindstalg.		Aus Hammeltalg.	
C_{32}	71,91	71,27	—	—	—
H_{31}	11,61	11,61	—	—	—
O_3	8,99	9,43	—	—	—
MgO	7,49	7,69	7,62	7,58	7,55
	100,00	100,00.			

Palmitinsaurer Baryt ist ein perlmutterglänzendes weifses krystallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen zersetzt.

	Berechnet :	Gefunden : Aus Rindstalg.		Aus Hammeltalg.
C_{32}	59,37	59,04	—	—
H_{31}	9,59	9,74	—	—
O_3	7,42	7,45	—	—
BaO	23,62	23,77	23,77	23,53
	100,00	100,00.		

*) Diese Annalen LXXXIV, 299 ff.

Palmitinsaures Bleioxyd ist ein schneeweifses Pulver, welches zwischen 110 und 120° schmilzt und beim Erkalten zu einer weifsen, undurchsichtigen, unkrystallinischen Masse erstarrt.

	Berechnet	Gefunden	
C_{32}	53,54	53,57	—
H_{31}	8,65	8,62	—
O_4	8,92	8,87	—
Pb	28,89	28,94	29,02
	100,00	100,00.	

Palmitinsaures Kupferoxyd ist ein hell-grünlichblaues, sehr lockeres, aus mikroscopischen Blättchen bestehendes Salz, das bei allmäligem Erhitzen zu einer grünen, bei nur wenig höherer Temperatur sich zersetzenden Flüssigkeit schmilzt.

	Berechnet	Gefunden	
C_{32}	66,98	66,65	—
H_{31}	10,82	10,78	—
O_3	8,37	8,42	—
CuO	13,83	14,15	13,92
	100,00	100,00.	

Palmitinsaures Silberoxyd ist ein amorphes weifses, voluminöses Pulver, das sich selbst im Tageslicht nicht schwärzt.

		Gefunden:		
	Berechnet:	Aus Rindstalg.		Aus Hammeltalg.
C_{32}	52,89	52,71	—	—
H_{31}	8,54	8,53	—	—
O_4	8,82	9,02	—	—
Ag	29,72	29,74	29,79	29,72
	100,00	100,00.		

Palmitinsaures Aethyloxyd schmilzt bei 24°,2 C., und erstarrt beim Erkalten blätterig-krystallinisch; aus einer verdünnten alkoholischen Lösung scheidet es sich bei 5 bis 10° in langen flachen Nadeln aus.

	Berechnet	Gefunden	
C_{36}	76,06	76,06	75,91
H_{36}	12,68	12,73	12,66
O_4	11,26	11,21	11,43
	100,00	100,00	100,00.

Ueber die Butter.

Heintz*) hat die in der Butter enthaltenen nicht flüchtigen fetten Säuren untersucht, welche Bromeis**) als Margarinsäure und eine von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene flüssige Säure betrachtet hatte. Da nach Heintz die Margarinsäure eine Mischung aus Stearinsäure und Palmitinsäure ist***), mufste letzterer annehmen, dafs die aus der Butter abgeschiedene feste fette Säure Stearinsäure und Palmitinsäure enthalte, und in der That gelang es ihm, aus der von Bromeis selbst dargestellten, bei 54½° schmelzenden s. g. Margarinsäure durch fractionirte Fällung der heifsen alkoholischen Lösung mit essigsaurer Magnesia und Umkrystallisiren der aus den Niederschlägen abgeschiedenen Säuren bei 69° schmelzende Stearinsäure und bei 62° schmelzende Palmitinsäure zu erhalten.

Heintz untersuchte dann noch eine gröfsere Menge frischer Kuhbutter auf die darin enthaltenen nicht flüchtigen fetten Säuren. Die Butter wurde mit etwa dem vierten Theil ihres Gewichts an Aetzkali verseift, die Seife in vielem kochendem Wasser gelöst, in einem Destillationsapparat mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Kochen so lange fortgesetzt, bis der Rückstand nicht mehr nach flüchtigen Säuren

*) Pogg. Ann. XC, 137.

**) Diese Annalen XLII, 46.

***) Vergl. diese Annalen LXXXIV, 303.

roch. Der Rückstand bestand nach dem Erkalten aus einer beinahe festen fetten Substanz und einer wässerigen Flüssigkeit, aus welcher letztern durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali, Eindampfen und Ausziehen des Rückstands mit starkem Alkohol bräunlich gefärbtes Glycerin erhalten wurde.

Die abgeschiedene fette Säure wurde in wenig Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung von dem in fester Form Abgeschiedenen abgeprefst, welche Operation mehrmals wiederholt wurde. Die dabei erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten wurden mit Ammoniak gesättigt und in der Wärme mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wurde mit Wasser ausgekocht, getrocknet und in viel Aether zertheilt, das Ungelöstbleibende abfiltrirt und ausgeprefst und wiederholt in Aether zertheilt und ausgeprefst, bis der Aether Nichts mehr löste (das rückständige feste Bleisalz wurde mit verdünnter Salzsäure wiederholt anhaltend gekocht und die abgeschiedene fette Säure der aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen und ausgeprefsten festen fetten Säure zugefügt). Bei dem Schütteln der ätherischen Flüssigkeiten mit Salzsäure bildete sich eine untere, Chlorblei enthaltende, dickliche wässerige Schichte, und eine obere ätherische, welche die Oelsäure in Lösung enthielt. Die obere Schichte wurde abgesondert und filtrirt, aus dem Filtrat der Aether abdestillirt, die rückständige unreine Oelsäure mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Chlorbarium gefällt. Aus diesem mit Wasser und dann mit Alkohol vollständig ausgewaschenen und dann getrockneten Niederschlag zog Aether eine sehr kleine Menge eines dem ölsauren Baryt beigemengten anderen Barytsalzes aus; der Rückstand gab, aus der Lösung in vielem siedendem Alkohol umkrystallisirt, ein blendend weifses Salz, welches 22,30 pC. Baryt enthält, also noch nicht reiner ölsaurer Baryt war, auch durch nochmaliges Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol sich nicht reiner

erhalten liefs. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Barytsalz gepulvert mit Aether und etwas Salzsäure geschüttelt, die obere ätherische Schichte mit Ammoniak schwach übersättigt und mit wässerigem essigsaurem Bleioxyd anhaltend geschüttelt, die hierbei entstehende obere ätherische Schichte abgenommen, filtrirt und mit Salzsäure geschüttelt, von der nun wieder erhaltenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt, der Rückstand mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbarium gefällt; der Niederschlag gab nach dem Auswaschen mit Wasser und dann mit Alkohol und Umkrystallisiren aus der Lösung in siedendem Alkohol ein blendend weifses krystallinisches Pulver, das Barytsalz der gewöhnlichen Oelsäure mit der Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden		
C_{36}	61,82	61,53	—	—
H_{33}	9,44	9,45	—	—
O_3	6,88	7,05	—	—
BaO	21,86	21,97	21,93	22,09
	100,00	100,00.		

Die festen fetten Säuren der Butter wurden von Heintz nach dem von ihm früher beschriebenen Verfahren *) zu trennen gesucht. Die aus der heifsen alkoholischen Lösung bei fractionirter Fällung mit essigsaurer Magnesia zuerst sich niederschlagende Säure war nach dem Abscheiden und mehrmaligem Umkrystallisiren nicht auf einen höheren Schmelzpunkt als 63½° zu bringen; nach nochmaligem Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Verjagen des Alkohols, Ausscheiden der Säure mittelst verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol war ihr Schmelzpunkt 64°. Diese Säure zeigte sich bei abermaliger fractionirter Fällung mit essigsaurer Magnesia noch als ein Gemenge; die aus dem Niederschlag

*) Diese Annalen LXXXIV, 297 ff.

erhaltene Säure schmolz bei 59°, die in Lösung gebliebene bei 65½°. Die erstere Säure zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 60½°, und ergab folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
C_{40}	76,92	76,51	76,58
H_{40}	12,82	12,83	12,77
O_4	10,26	10,66	10,65
	100,00	100,00	100,00.

Heintz betrachtet die Formel $C_{40}H_{40}O_4$ für diese Säure, welche er als *Butinsäure* bezeichnet, als die wahrscheinlichste, wenn dieselbe auch insofern noch einige Unsicherheit biete, als die analysirte Butinsäure noch mit etwas Stearinsäure gemischt war. Eine Bestätigung für die angenommene Formel der Butinsäure fand er in der Analyse des Barytsalzes derselben, welche 20,27 pC. Baryt (berechnet 20,14) ergab.

In den bei der fractionirten Fällung der fetten Säuren mit Magnesia sich später ausscheidenden Niederschlägen war vorzugsweise Palmitinsäure enthalten, deren Identität Heintz durch Reindarstellung und Elementaranalyse nachwies. Aus der alkoholischen Lösung fetter Säure, die zuletzt übrig blieb und durch essigsaure Magnesia nicht mehr gefällt wurde, erhielt Heintz, aufser Palmitinsäure, durch vielfach abgeänderte Scheidungsversuche auch eine geringe Menge einer bei 45 bis 48° schmelzenden Säure, welche er als *Myristinsäure* $C_{28}H_{28}O_4$ betrachtet; die Analyse der letzteren ergab :

	berechnet	gefunden			
C_{28}	73,69	73,55	73,43	73,71	73,64
H_{28}	12,28	12,28	12,25	12,28	12,24
O_4	14,04	14,17	14,32	14,01	14,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Eine Säure von den Eigenschaften der Cocinsäure fand Heintz unter den Verseifungsproducten der Butter nicht.

Er betrachtet die Butter als bestehend aus Oleïn, Butin, Stearin, Palmitin und Myristin; unter den festen Fetten ist das Palmitin das vorherrschende. Er macht darauf aufmerksam, dafs die aus der Butter darstellbaren festen fetten Säuren alle nach der Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ zusammengesetzt sind, welche auch nach Lerch's Untersuchungen *) den darin enthaltenen flüchtigen Säuren zukommt. Er hält es für wahrscheinlich, dafs bei allen durch Verseifung von Fetten erhaltenen Säuren die Anzahl der Kohlenstoffatome durch 4 theilbar sey, und spricht die Vermuthung aus, dafs die von ihm aus dem Wallrath dargestellten **), als Cetinsäure $C_{30}H_{30}O_4$ und Cocinsäure $C_{26}H_{26}O_4$ beschriebenen Säuren, deren Kohlenstoffatome nicht Multipla von 4 sind, noch Gemenge gewesen seyen.

Ueber die Verbindungen des Glycerins mit den Säuren.

Berthelot ***) hat die Verbindungen des Glycerins mit Säuren bearbeitet, von denen früher nur die von Pelouze untersuchten Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure bekannt waren, und das von Pelouze und Gélis †) aus Buttersäure und Glycerin unter Mitwirkung von Schwefelsäure erhaltene Butyrin, das einzige bisher künstlich dargestellte neutrale Fett.

Berthelot gelang es, das Glycerin sowohl mit den eigentlichen fetten Säuren, als auch mit anderen organischen und unorganischen Säuren zu neutralen Substanzen zu verbinden, die sich mit den Alkalien nicht vereinigen und theils

*) Diese Annalen XLIX, 212.

**) Diese Annalen LXXXIV, 306.

***) Compt. rend. XXXVII, 398.

†) Vergl. diese Annalen XLVII, 252.

krystallisirbar, theils flüssig sind. Diese Verbindungen gehören verschiedenen Reihen an; die der einen Reihe sind mit den natürlich vorkommenden neutralen Fetten identisch; die zahlreicheren der anderen Reihe sind den Aetherarten analog. Alle diese Verbindungen lassen sich betrachten als Säure + Glycerin — Wasser. Unter der Einwirkung von Alkalien entstehen aus ihnen langsam wiederum die angewendete Säure und Glycerin; dieselbe Zerlegung zeigen sie unter dem Einflufs von concentrirter Salzsäure. Bei Behandlung derselben mit Alkohol und Chlorwasserstoff bildet sich die Aetherart der vorher mit Glycerin vereinigten Säure und das Glycerin wird frei; bei Behandlung mit Ammoniak bilden sie Amide. Beim Erhitzen zersetzen sie sich meistens unter Bildung von Acroleïn; einige sind indefs flüchtig, und andere (Stearin, Oleïn, Margarin und Palmitin) lassen sich, bei Anwendung sehr kleiner Mengen derselben, im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen.

Diese Verbindungen bilden sich unmittelbar aus Säure und Glycerin, wenn letztere Substanzen in verschlossenen Gefäfsen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur längere Zeit auf einander einwirken; fast alle bilden sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch nur in sehr geringer Menge. Manchmal kann man sie auch durch Zersetzung von Aetherarten mittelst Glycerin erhalten. Endlich lassen sie sich noch darstellen durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die Mischung der Säure mit Glycerin von Syrupconsistenz.

Die einzelnen von Berthelot untersuchten Verbindungen sind folgende.

Verbindungen des Glycerins mit nicht flüchtigen fetten Säuren.

Die Stearinsäure (die nach Chevreul's Methode dargestellt war und den Schmelzpunkt 70° hatte) bildet mit dem Glycerin drei Verbindungen, welche Berthelot als

Monostearin, Distearin und Tetrastearin unterscheidet; das letzte betrachtet er als mit dem natürlich vorkommenden Stearin identisch.

Monostearin, $C_{42}H_{42}O_8 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$ *), entsteht, wenn gleiche Theile Glycerin und Stearinsäure während 26 Stunden auf 200° erhitzt werden. Die Schichten von Glycerin und Säure vermischen sich dabei nicht mit einander; die entstehende Verbindung ist gleichfalls unlöslich im Glycerin. Nach dem Erkalten trennt man die über dem überschüssigen Glycerin schwimmende feste Schicht, schmilzt sie, setzt etwas Aether und dann Kalkhydrat zu, um die nicht in Verbindung getretene Säure zu trennen, erhitzt das Ganze während einer Viertelstunde auf 100°, und zieht dann mit siedendem Aether aus. So erhält man das Monostearin als eine neutrale, weifse, in kaltem Aether sehr wenig lösliche, in feinen, gewöhnlich zu rundlichen Körnern gruppirten Nadeln krystallisirende Substanz, die bei 61° schmilzt und bei 60° erstarrt, im leeren Raume des Barometers sich ohne Zersetzung verflüchtigen läfst, an der Luft erhitzt aber sich unter Bildung von Acroleïn zersetzt; es brennt mit weifser, stark leuchtender Flamme. Bei 100° mit Bleioxyd behandelt verseift es sich nach einigen Stunden, unter Regenerirung von Glycerin und Stearinsäure. Läfst man concentrirte Salzsäure 106 Stunden lang bei 100° darauf einwirken, so zerlegt es sich fast vollständig zu Glycerin und Stearinsäure; mit Alkohol vermischte Essigsäure bewirkt unter denselben Umständen nicht die Zersetzung; dasselbe Verhalten zeigt auch das natürlich vorkommende Stearin.

---

*) Berthelot giebt die Zusammensetzung der Verbindungen aus Glycerin und Stearinsäure aufserdem auch unter der Voraussetzung an, dafs die freie Stearinsäure $C_{70}H_{139}O_7$ wäre, wo $H = \frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff; die Formel des Monostearins wäre dann z. B. $C_{82}H_{163}O_{15} = C_{70}H_{139}O_7 + 2\,C_6H_{16}O_6 - 4\,H_2O$.

Eine ähnliche Verbindung erhält man, indem man bei 100° ein Gemenge von syrupdickem Glycerin und Stearinsäure mit Chlorwasserstoffgas sättigt; aber das so dargestellte Product schmilzt schon bei 47° und enthält noch Chlorhydrin (die aus Chlorwasserstoff und Glycerin entstehende Verbindung), das sich nicht daraus abscheiden läfst.

Wird ein Gemenge von Glycerin und Stearinsäure drei Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so bilden sich Spuren von krystallisirbarem neutralem Fett.

Distearin, $C_{78}H_{78}O_{12} = 2\ C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, erhält man, indem man gleiche Theile Glycerin und Stearinsäure 114 Stunden lang auf 100° erhitzt, und das Product in der oben angegebenen Weise mittelst Kalk und Aether reinigt. Es ist eine neutrale, weifse, körnige Substanz, die unter dem Mikroscop schiefwinklige Blättchen zeigt, bei 58° schmilzt und bei 55° erstarrt, beim Erhitzen Acroleïn giebt, und bei 100° mit Bleioxyd behandelt wieder Glycerin und Stearinsäure bildet. — Dieselbe Verbindung erhält man durch siebenstündiges Erhitzen des Gemenges von Glycerin und Stearinsäure auf 275°, ferner durch Erhitzen von 1 Theil Monostearin mit 3 Theilen Stearinsäure auf 270°, und endlich auch durch 22stündiges Erhitzen von natürlichem Stearin mit überschüssigem Glycerin auf 200°.

Tetrastearin, $C_{150}H_{146}O_{16} = 4\ C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$, erhält man durch mehrstündiges Erhitzen des Monostearins mit dem 15- bis 20fachen Gewicht Stearinsäure auf 270°, wo sich Wasser ausscheidet und im oberen Theil des Rohrs verdichtet; das Product reinigt man in der oben angegebenen Weise mittelst Kalk und Aether; es ist dann neutral und besitzt die Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Stearins.

Mit Margarinsäure (aus Menschenfett dargestellt) erhielt Berthelot zwei Glycerinverbindungen.

Monomargarin, $C_{40}H_{40}O_8 = C_{34}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$, bildet sich, am leichtesten unter den festen Fetten, durch Erhitzen von Glycerin und Margarinsäure auf 100 oder 200°, in sehr kleiner Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur; es schmilzt bei 56° und erstarrt wieder bei 49°. Es zeigt im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie das Stearin, wird aber durch 106stündiges Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Essigsäure auf 100° theilweise, unter Bildung von Margarinsäureäther und Glycerin, zersetzt, was die Stearinverbindungen nicht thun.

Tetramargarin scheint sich beim Erhitzen des Monomargarins mit überschüssiger Margarinsäure auf 270° zu bilden, konnte indefs nicht im reinen Zustand erhalten werden.

Die Palmitinsäure bildet mit Glycerin drei, denen der Stearinsäure entsprechende und in derselben Weise darzustellende Verbindungen: ***Monopalmitin*** $C_{38}H_{38}O_8 = C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$, welches bei 58° schmilzt, bei 45° erstarrt; ***Dipalmitin*** $C_{70}H_{70}O_{12} = 2\,C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$, bei 59° schmelzend, bei 51° erstarrend; ***Tetrapalmitin*** $C_{134}H_{130}O_{16} = 4\,C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\,HO$, welches bei 60° schmilzt, bei 46° erstarrt und mit dem natürlich vorkommenden Palmitin identisch ist. Die drei Verbindungen werden durch Bleioxyd zu Glycerin und Palmitinsäure zerlegt; das Monopalmitin wird, wie auch das natürliche Palmitin, durch 102stündiges Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Essigsäure auf 100° unter Freiwerden von Glycerin zersetzt.

Oelsäure (aus käuflicher Oelsäure durch zweimaliges Filtriren bei 0°, Umwandlung in ölsauren Baryt und Umkrystallisiren dieses Salzes aus Alkohol gereinigt) giebt mit Glycerin bei 200° neutrales ***Monolein*** $C_{42}H_{40}O_8 = C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$, eine ölige, bei 15° fest werdende Flüssigkeit von 0,947 spec. Gewicht, welche durch Bleioxyd nur langsam und schwierig verseift und (wie auch das natürlich vorkom-

mende Oleïn) durch Alkohol und Essigsäure bei 100° nicht zersetzt wird. Diese Verbindung bildet sich auch durch anhaltendes Erwärmen einer Mischung von Oelsäureäther, Glycerin und Salzsäure auf 100°, und selbst ohne die Mitwirkung von Salzsäure beginnt die Bildung derselben. — *Diolein* $C_{78}H_{74}O_{12} = 2\ C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$ erhält man durch 22stündiges Erhitzen von natürlichem Oleïn mit Glycerin auf 200°; es hat das spec. Gewicht 0,921 bei 21° und beginnt bei 15° zu krystallisiren; man erhält es auch durch Erhitzen von Monoleïn mit Oelsäure.

Verbindungen des Glycerins mit flüchtigen fetten Säuren.

Diese Verbindungen bilden sich unter denselben Umständen, wie die im Vorhergehenden beschriebenen; sie sind flüssig, neutral, riechend. Sie werden durch Alkalien, wässerige Salzsäure und selbst Essigsäure oder Wasser zu Säure und Glycerin zersetzt; durch eine Mischung von Alkohol und Salzsäure werden sie zu Aetherarten und Glycerin. Alkohol für sich, wenn in hinlänglich grofser Menge angewendet, kann schon diese Zersetzung einleiten, bei 100° innerhalb 48 Stunden, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung der Luft. — Zur Darstellung dieser Verbindungen erhitzt man eine Mischung der Säure mit Glycerin, setzt nach dem Erkalten überschüssiges kohlensaures Kali zu, schüttelt mit Aether, dampft den Auszug im Wasserbad ein und trocknet im leeren Raum bei erhöhter Temperatur. Schon bei mehrmonatlicher Einwirkung einer flüchtigen fetten Säure (wenigstens bei Anwendung von Buttersäure) auf Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur tritt Verbindung in erheblicher Menge ein. Endlich bilden sich diese Körper auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine Mischung von Glycerin und Säure, oder auch von Glycerin und einem Aether der Säure.

Bei Anwendung von Valeriansäure bildete sich bei 200° *Monovalerin* $C_{16}H_{16}O_8 = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine neutrale, ölige, riechende Flüssigkeit, von 1,100 spec. Gewicht, welche durch die Einwirkung von Ammoniak langsam zu Valeramid wird. Bei Einwirkung der wässerigen Säure auf Glycerin bei 275° bildete sich *Divalerin* $C_{26}H_{26}O_{12} = 2\ C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine neutrale, ölartige, unangenehm riechende, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit von 1,059 spec. Gewicht.

Buttersäure bildete bei Einwirkung auf überschüssiges Glycerin sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 200° *Monobutyrin* $C_{14}H_{14}O_8 = C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine neutrale, ölartige, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit von 1,088 spec. Gewicht. Wässerige Säure bildete bei 275 und bei 200° *Dibutyrin* $C_{22}H_{22}O_{12} = 2\ C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine neutrale, ölartige, ohne merkbare Zersetzung bei 300° sich verflüchtigende, mit Alkohol und Aether mischbare, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit von 1,081 spec. Gewicht. Durch Erhitzen einer Mischung von 1 Theil Glycerin mit 4 Theilen Buttersäure auf 200° bildete sich *Butyridin* $C_{14}H_{12}O_7 = C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 3\ HO$, ein neutrales, ölartiges, unangenehm riechendes, mittelmäfsig flüssiges Liquidum vom spec. Gewicht 1,084, welches in einer Lösung von kohlens. Natron erheblich löslich ist und bei Behandlung mit Ammoniak während 5 Tagen zu Butyramid wird.

Bei Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin bei 100° bildete sich *Acetin* $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine neutrale, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,20 spec. Gewicht. Bei 275° und bei 200° bildete sich, mochte das Glycerin oder die Säure im Ueberschufs vorhanden und letztere wasserhaltig seyn oder nicht, *Acetidin* $C_{10}H_8O_7 = C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 3\ HO$, eine neutrale, riechende, stechend schmeckende, mit Wasser mischbare, bei 280° flüchtige Flüssigkeit von 1,184 spec. Gewicht.

Verbindungen des Glycerins mit verschiedenen organischen Säuren.

Bei Einwirkung von Benzoësäure auf Glycerin bei 200° oder bei 275° bildete sich *Benzoycin* $C_{20}H_{12}O_8 = C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$, ein blondes, sehr zähflüssiges, sich wenig oder gar nicht oxydirendes Oel von 1,228 spec. Gewicht. Seine Bildung beginnt schon bei 100° und selbst bei gewöhnlicher Temperatur; es bildet sich auch durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Mischung von Glycerin und Benzoësäureäther, oder selbst bei directer Einwirkung eines grofsen Ueberschusses von Glycerin auf Benzoësäureäther bei 100°. Durch Alkalien wird es zu Benzoësäure und Glycerin, durch Alkohol und Chlorwasserstoff zu Benzoëäther und Glycerin, welche letztere Zersetzung auch Alkohol allein, wenn in grofsem Ueberschusse angewendet, bei 100° sowohl als unter Mitwirkung der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt; durch Ammoniak wird es zu Benzamid.

Fettsäure bildet mit Glycerin bei 200° *Sebin* $C_{32}H_{28}O_{16} = C_{20}H_{18}O_8 + 2\,C_6H_8O_6 - 4\,HO$, einen neutralen, krystallisirbaren, durch Bleioxyd zu Fettsäure und Glycerin zerlegbaren Körper. Camphersäure bildet *Camphorin*, einen neutralen, wie verdicktes Terpentin zähen, in Aether löslichen, durch Bleioxyd zu Camphersäure und Glycerin zerlegbaren Körper.

Verbindungen des Glycerins mit unorganischen Säuren.

Durch Sättigung von schwach erwärmtem Glycerin mit Chlorwasserstoffgas und 36stündige Erwärmung dieser Lösung auf 100°, Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, Schütteln mit Aether, Abdampfen der ätherischen Lösung, Destilliren des Abdampfrückstandes wird das bei 227° überdestillirende *Chlorhydrin* erhalten, das zur weiteren Reinigung noch einmal mit Kalk und Aether behandelt wird. Es

ist ein neutrales, erfrischend und ätherisch riechendes, zuckerartig und dann stechend schmeckendes, mit Wasser und mit Aether mischbares Oel von 1,31 spec. Gewicht und der Zusammensetzung $C_6H_7ClO_4 = C_6H_8O_6 + ClH - 2HO$, welches mit salpetersaurem Silberoxyd keine, wenigstens keine unmittelbare Fällung giebt, mit weifser grüngesäumter Flamme unter Entwickelung salzsaurer Dämpfe brennt, durch Bleioxyd langsam und schwierig zersetzt wird. Allen Glycerinverbindungen, die durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemische von Glycerin und Säure dargestellt werden, ist Chlorhydrin beigemischt, welches sich nicht vollständig daraus entfernen läfst; Spuren von Chlorhydrin bilden sich auch bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf die neutralen Fette.

Ueber neue Bildungsweisen der Aetherarten.

Berthelot*) hat über neue Bildungsweisen der Aetherarten Untersuchungen angestellt.

Bei 9stündigem Erhitzen von reinem gewöhnlichem Aether mit Benzoësäure in sehr starken zugeschmolzenen Glasröhren auf 360° bildeten sich 30 pC. vom Gewicht des Aethers an Benzoësäureäther; bei 3stündigem Erhitzen einer solchen Mischung auf 360° bildeten sich 25 pC. vom Gewicht des Aethers an Benzoësäureäther; die Bildung des Benzoësäureäthers begann schon bei 300°, doch äufserst langsam. Bei 6stündigem Erhitzen von Aether und Buttersäure auf 360° bildete sich Buttersäureäther, bei 9stündigem Erhitzen von Aether und Palmitinsäure bildete sich Palmitinsäureäther, welcher den Schmelzpunkt 22° zeigte. In allen diesen Fällen trat nie die ganze Menge des Aethers oder der Säure, welcher

*) Compt. rend. XXXVII, 855.

dieser Körper auch im Ueberschufs vorhanden seyn mochte, in die entstehende Verbindung ein. — Bei möglichst starkem Erhitzen von Wasser und Aether (bis zu 450°?) trat keine Verbindung dieser beiden Flüssigkeiten ein.

Bei dem Erhitzen von Säuren mit Alkoholen auf 200 bis 250° bilden sich leicht und rasch die entsprechenden Aetherarten. So erhielt Berthelot durch Erhitzen auf 250° das palmitinsaure Methyloxyd, eine krystallinische Substanz, die bei 28° schmolz, bei 22° erstarrte; das palmitinsaure Aethyloxyd, das bei 21°,5 schmolz, bei 18° erstarrte; das palmitinsaure Amyloxyd, eine wachsartige Substanz, die bei 9° schmolz. Auch hier geht weder die ganze Menge des Alkohols noch die der Säure in die entstehende ätherartige Verbindung ein. Diese Verbindungen bildeten sich am reichlichsten bei Gegenwart eines Ueberschusses von Säure, welcher dann mittelst Kalk und Aether wieder getrennt wurde. Als die drei genannten Aetherarten wiederum während 14 Stunden mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Palmitinsäure auf 260° erhitzt wurden, erlitten sie keine Veränderung. — Bei 30stündigem Erhitzen auf 100° bildeten sich reichlich Benzoësäureäther, Essigsäureäther und namentlich Buttersäureäther. Bei 102stündigem Erhitzen auf 100° bildete sich auch etwas Stearinsäureäther, doch nur in kleiner Menge; unter denselben Umständen wurde die ganze Menge der Stearinsäure zu Stearinsäureäther, wenn Essigsäure zugegen war.

Bei 102stündigem Erhitzen von Wasser mit Stearinsäureäther und mit Oleïnsäureäther auf 100° zeigte sich eine beginnende Zersetzung dieser Verbindungen, mit Ausscheidung von Stearinsäure und Oleïnsäure; Benzoësäureäther wurde unter denselben Umständen nicht zersetzt. Bei 106stündigem Erhitzen von Essigsäure, die mit dem 2- bis 3fachen Volum Wasser verdünnt war, mit Stearinsäureäther auf 100° zeigte sich Zersetzung des letzteren ohne Bildung von Essigsäure-

äther; unter denselben Umständen wurde der Buttersäureäther und der Benzoësäureäther theilweise zersetzt. Bei 106-ständigem Erhitzen von rauchender Salzsäure mit Essigsäureäther, Buttersäureäther, Benzoësäureäther, Stearinsäureäther auf 100° wurden die in diesen Aetherarten enthaltenen Säuren in Freiheit gesetzt, unter Bildung von Chloräthyl. Doch war die Zersetzung niemals vollständig, ausgenommen vielleicht bei dem Stearinsäureäther.

Ueber die Spaltungen des Cyansäureäthers.

Wurtz *) hat Mittheilungen über die Spaltungen der Aetherarten der Cyansäure gemacht. Die Zersetzung derselben durch Alkalien und durch Ammoniak, wo sich zusammengesetzte Ammoniake und zusammengesetzte Harnstoffe bilden, hatte er schon früher untersucht **). Er betrachtet jetzt die Spaltungen, welche der Cyansäureäther unter dem Einflufs des Wassers oder solcher Verbindungen erleidet, welche sich vom Wasser (H_2O_2) durch theilweise oder vollständige Substitution zusammengesetzter Atomgruppen an die Stelle des Wasserstoffs ableiten lassen. Bei der Einwirkung des Wassers entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich Diäthyl-Harnstoff; auch bei der Einwirkung der erwähnten, als Substitutionsproducte des Wassers betrachtbaren Verbindungen entwickelt sich häufig Kohlensäure, und es bildet sich eine Amidverbindung oder eine mit einer solchen isomere Substanz, die sich dann als durch Umsetzung der ersteren gebildet betrachten läfst. So ist das Carbamid mit dem Harnstoff, das Diäthyl-Carbamid mit dem Diäthyl-Harn-

---

*) Compt. rend. XXXVII, 180.

**) Diese Annalen LXXI, 326 und LXXVI, 317; ferner LXXX, 346.

stoff isomer, und Wurtz versinnlicht die Beziehungen zwischen diesen isomeren Substanzen durch die Formeln :

$$C_2O_2,\ N_2H_4 = N_2 \begin{cases} H_4 \\ C_2O_2 \end{cases}$$

Carbamid. Harnstoff.

$$C_2O_2,\ N_2 \begin{cases} H_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{cases} = N_2 \begin{cases} H_2 \\ (C_4H_5)_2 \\ C_2O_2 \end{cases}$$

Diäthyl-Carbamid. Diäthyl-Harnstoff.

Mischt man Cyansäureäther mit s. g. Essigsäurehydrat, so entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich *Aethylacetamid*, welches Wurtz schon früher durch Einwirkung von Aethylamin auf Essigäther erhalten hatte. Der Vorgang ist :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + C_6H_5NO_2 = C_2O_4 + N \begin{cases} C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \\ H \end{cases}$$

Essigsäure. Cyansäureäther. Aethylacetamid.

Cyansäureäther wirkt auch auf wasserfreie Essigsäure ein. Schmilzt man etwa gleiche Volume beider Flüssigkeiten in eine Röhre von grünem Glase ein und erhitzt die letztere im Oelbad auf etwa 180°, so bildet sich Kohlensäure und *Aethyldiacetamid*, nach folgender Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + C_6H_5NO_2 = C_2O_4 + N \begin{cases} C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{cases}$$

Wasserfr. Essigs. Cyansäureäther. Aethyldiacetamid.

Bei der Einwirkung von Alkohol auf Cyansäureäther findet keine Entwickelung von Kohlensänre statt, es bildet sich dabei *Aethyl-Urethan* :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + C_6H_5NO_2 = C_{10}H_{11}NO_4$$

Alkohol. Cyansäureäther. Aethyl-Urethan.

Gewöhnlicher Aether wirkt gar nicht oder nur äufserst schwierig auf den Cyansäureäther ein. Wurden beide Flüssigkeiten in starke Glasröhren eingeschmolzen auf hohe Temperaturen erhitzt, so zeigte sich nach dem Oeffnen derselben

keine Gasentwickelung und bei der Destillation fanden sich der gewöhnliche Aether und der Cyansäureäther unverändert wieder; eine nur sehr kleine Menge einer erst gegen 200° sich verflüchtigenden Flüssigkeit hatte sich gebildet, welche möglicherweise *Diäthyl-Urethan* seyn konnte, was aber nach ihrem qualitativen Verhalten zweifelhaft erschien.

Wurtz beabsichtigt noch, die Einwirkung des Cyanäthers auf zusammengesetzte Aetherarten zu untersuchen; von der Einwirkung auf Essigäther erwartet er, dafs sich dabei *Diäthylacetamid* nach folgendem Vorgang bilde :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + C_6H_5NO_2 = C_2O_4 + N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right.$$

Essigäther. Cyansäureäther. Diäthylacetamid.

Ueber das Stannmethyl.

Cahours und Riche *) haben, anknüpfend an ihre Untersuchung über das Stannäthyl **), auch über die entsprechende Methylverbindung, das *Stannmethyl*, Mittheilungen gemacht.

Läfst man Zinn auf Jodmethyl in verschlossenen Glasröhren bei 150 bis 180° einwirken, so ist innerhalb 15 bis 20 Stunden die Einwirkung vollendet, und die in den Röhren enthaltene Flüssigkeit wird bei dem Erkalten fest. Bei der Destillation dieser Masse geht zuerst, von 195° an, eine farblose, stark riechende, bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit über, und dann, bei 220° bis 225°, das Meiste, etwa ⅘ der angewendeten Substanz. Das bei 220° Uebergehende wird beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die durch

*) Compt. rend. XXXVI, 1001.

**) Diese Annalen LXXXIV, 333.

Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen und Abgiefsen des noch Flüssigen schöne schief-rhombische Prismen giebt, welche bei 34° schmelzen, in Wasser ziemlich, in Alkohol noch mehr, in Aether nach allen Verhältnissen löslich sind. Diese Verbindung ist Jod-Stannmethyl C_2H_3Sn, J. Aus der wässerigen Lösung desselben fällt Ammoniak das Stannmethyl-Oxyd als einen weifsen amorphen Niederschlag, welcher in überschüssigem Ammoniak unlöslich, in überschüssigem Kali löslich, in Alkohol und in Aether unlöslich ist; derselbe löst sich in unorganischen und organischen Säuren leicht unter Bildung krystallisirbarer Salze, von welchen Cahours und Riche nur die Formeln angeben:

C_2H_3Sn, Cl	Chlorverb.	C_2H_3SnO, NO_5	Salpeters. Salz.
C_2H_3Sn, Br	Bromverb.	C_2H_3SnO, CO_2	Kohlens. Salz.
C_2H_3Sn, J	Jodverb.	C_2H_3SnO, C_2O_3	Oxals. Salz.
C_2H_3SnO, SO_3	Schwefels. Salz.	$C_2H_3SnO, C_4H_3O_3$	Essigs. Salz.

Sie theilen weiter mit, dafs sie noch einige *Stannäthylsalze* dargestellt haben. Das kohlensaure, das oxalsaure und das phosphorsaure Salz sind unlöslich, das essigsaure, das weinsaure und das ameisensaure hingegen in Wasser ziemlich löslich und krystallisirbar. Das Schwefel-Stannäthyl wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod-Stannäthyl erhalten, wo es sich in farblosen, nur äufserst langsam erstarrenden Tröpfchen abscheidet, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sind.

Die sich gleichzeitig mit dem Jod-Stannmethyl bildende, gegen 200° siedende Flüssigkeit ist die Jodverbindung eines neuen Radicals, welches 2 Atome Stannmethyl zu einem einzigen verdichtet zu enthalten scheint. Diese Jodverbindung riecht durchdringend, und giebt bei der Zersetzung durch Ammoniak ein Oxyd, welches mit Säuren krystallisirbare Salze bildet.

Bei der Einwirkung des Zinns auf Jodäthyl entsteht aufser dem sich vorzugsweise bildenden Jod-Stannäthyl eine

kleine Menge eines nach Rettig riechenden Oels, welches in gröfserer Menge erhalten wird, wenn man die Einwirkung schon nach einigen Stunden unterbricht. Dieses Oel ist die Jodverbindung eines Radicals $Sn_3(C_4H_5)_2$ *); bei Behandlung mit Ammoniak giebt es ein amorphes Oxyd, welches krystallisirbare Salze bildet.

Phosphorzinn giebt bei seiner Einwirkung auf Jodäthyl aufser Jod-Stannäthyl und der Verbindung $Sn_2(C_4H_5)_3$, J noch eine der flüssigen, schon von Löwig durch Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodäthyl erhaltenen Jodverbindungen. — Arsen wirkt auf das Jodäthyl und auf das Jodmethyl ein und giebt dem Stibäthyl und dem Stibmethyl analoge Verbindungen, welche unerträglich knoblauchartig riechen und bei geringer Erwärmung an der Luft sich entzünden. — Arsenzink wird durch Jodäthyl rasch angegriffen und giebt eine weifse krystallisirbare Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}As$, J + C_4H_5Zn, J. — Arsenkalium erhitzt sich in Berührung mit Jodäthyl; letzteres kommt sogleich ins Kochen und man erhält leicht entzündliche Producte. — Blei wird, Frankland's Angabe entgegen, leicht angegriffen, während Jodäthyl auf Kupfer, Arsenkupfer und Phosphorkupfer nicht einzuwirken scheint.

Jodamyl wird durch Zinn bei 180° nicht zersetzt; erhöht man aber die Temperatur auf 220 bis 240°, so tritt rasch Einwirkung ein; die Producte wollen Cahours und Riche später beschreiben.

Ueber Methplumbäthyl

hat Löwig **) aus einer gröfseren Arbeit über die Bleiäthyle zunächst Folgendes mitgetheilt.

---

*) Vergl. Löwig's Untersuchungen in diesen Annalen LXXXIV, 322.

**) J. pr. Chem. LX, 304.

Jodäthyl wirkt auf eine aus 1 Natrium auf 6 Blei bestehende Legirung, welche direct wie das Zinnnatrium *) bereitet wird, nach kurzer Zeit lebhaft ein. Schüttelt man nach beendigter Reaction die Masse mit Aether, so bleibt nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bei abgehaltener Luft ein Gemenge von Radicalen zurück, deren Trennung wegen der übereinstimmenden physikalischen Verhältnisse nicht ausgeführt werden kann. Die Radicale sind vollkommen farblos, ziemlich dünnflüssig, flüchtig, von keinem stark hervortretenden Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Sie rauchen nicht an der Luft, aber angezündet verbrennen sie unter Entwickelung eines starken Dampfs von Bleioxyd; sie entzünden sich beim Uebergiefsen mit concentrirter Salpetersäure, und explodiren beim Zusammenbringen mit Jod und besonders mit Brom mit grofser Heftigkeit. Beim Verdunsten der weingeistigen oder ätherischen Lösung an der Luft scheidet sich ein weifses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches amorphes Pulver aus, welches mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, und in der Lösung befindet sich eine stark alkalisch reagirende Base, das *Methplumbäthyl-Oxyd*, dessen Radical $Pb_2(C_4H_5)_3$ bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Bleinatrium in überwiegender Menge gebildet wird.

Methplumbäthyl-Oxyd, $Pb_2(C_4H_5)_3$, O. — Wird zu der weingeistigen Lösung des Radicalgemenges so lange eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, bis kein metallisches Silber mehr gefällt wird, so enthält die vom Silber abfiltrirte Flüssigkeit das salpetersaure *Methplumbäthyl-Oxyd*. Zur Darstellung des Oxyds schüttelt man diese Lösung zuerst mit einer weingeistigen Kalilösung und dann mit Aether, setzt eine genügende Menge Wasser zu,

*) Diese Annalen LXXXIV, 308.

trennt die ätherische Lösung des Oxyds, und verdunstet aus der letzteren den Aether in einem Destillationsapparat; reines Methplumbäthyl-Oxydhydrat bleibt als dickölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gesteht. Die Basis ist in Weingeist und Aether leicht, auch in Wasser etwas weniges löslich; sie ist flüchtig, und an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Glasstab bilden sich weifse Nebel. Beim Erwärmen verdampft sie unter Verbreitung weifser, heftig zum Niefsen reizender Dämpfe, welche Eigenschaft auch dem Radical und sämmtlichen Verbindungen zukommt. Die Lösungen der Basis reagiren stark alkalisch, besitzen einen unangenehmen scharfen ätzenden Geschmack und bewirken ein höchst unangenehmes Gefühl im ganzen Schlunde. Die Basis fühlt sich schlüpfrig an, wie Kalihydrat, und zieht an der Luft Kohlensäure an.

Kohlensaures Methplumbäthyl-Oxyd erhält man in glänzenden harten kleinen Krystallen, wenn man die weingeistige Lösung des Oxyds langsam an der Luft verdunsten läfst. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, auch von Weingeist und Aether wird sie nur in geringer Menge aufgenommen. Salzsäurehaltiger Weingeist löst sie leicht unter Brausen. Sie schmeckt stark brennend. Ihre Zusammensetzung ist $Pb_2(C_4H_5)_3O, CO_2$:

	berechnet	gefunden	
Pb_2	64,00	63,87	63,74
C_{18}	24,00	23,93	23,40
H_{15}	4,62	4,74	5,00
O_3	7,38	7,46	7,86
	100,00	100,00	100,00.

Schwefelsaures Methplumbäthyl-Oxyd wird rein erhalten, wenn zu der weingeistigen Lösung des Oxyds Schwefelsäure tropfenweise gesetzt wird, so dafs die Basis im Ueberschusse bleibt. Es entsteht ein blendend-weifser krystallinischer Niederschlag, welcher mit Weingeist und mit Aether ausge-

waschen wird. Das Salz ist in Wasser, absolutem Weingeist und Aether fast unlöslich, löst sich aber reichlich in mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetztem Weingeist. Aus der sauren Lösung krystallisirt es in ziemlich grofsen, glänzenden, harten octaëdrischen Krystallen. Seine Zusammensetzung ist $Pb_2(C_4H_5)_3O, SO_3$:

	berechnet	gefunden				
Pb_2	60,60	61,40	60,30	59,5	60,6	60,4
C_{12}	20,90	20,30	20,33	—	—	—
H_{15}	4,30	4,48	4,60	—	—	—
O	2,54	2,08	3,10	—	—	—
SO_3	11,66	11,74	11,67	—	—	—
	100,00	100,00	100,00.			

Salpetersaures Methplumbäthyl-Oxyd bleibt bei dem Verdunsten der weingeistigen Lösung dieses Salzes, die man bei dem Zersetzen der weingeistigen Lösung der Radicale mittelst salpetersauren Silberoxyds in der oben angegebenen Weise erhält, als farblose dickölige, butterartig riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit zurück, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse erstarrt. Das Salz löst sich leicht in Weingeist und in Aether, bei längerem Erwärmen der weingeistigen Lösung scheidet sich etwas salpetersaures Bleioxyd aus; es zersetzt sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung. Seine Zusammensetzung ist $Pb_2(C_4H_5)_3O, NO_5$, wonach sich 15,13 pC. Salpetersäure berechnen, während 14,65 und 14,89 pC. gefunden wurden.

Chlor-Methplumbäthyl erhält man, wenn man die Lösung des schwefelsauren Salzes in mit etwas Salzsäure versetztem Weingeist mit Chlorbarium fällt, das Ganze mit Aether schüttelt und dann Wasser bis zur Ausscheidung des Aethers zusetzt. Bei dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Schichte krystallisirt die Chlorverbindung in schönen, langen,

stark glänzenden Nadeln, die sich leicht in Aether und Weingeist lösen und bei schwachem Erwärmen stark senfölartig riechen. Bei dem Erhitzen der Verbindung in einer engen Glasröhre tritt schon bei niederer Temperatur eine schwache Verpuffung ein, unter Bildung von Chlorblei und Abscheidung von metallischem Blei. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $Pb_2(C_4H_5)_3$, Cl.

	berechnet	gefunden	
Pb_2	62,93	62,66	62,74
C_{12}	21,78	21,58	21,51
H_{15}	4,56	4,85	4,71
Cl	10,73	10,54	10,58
	100,00	99,63	99,54.

Brom-Methplumbäthyl wird in gleicher Weise, wie die vorhergehende Verbindung, erhalten; nur löst man das schwefelsaure Salz in mit Schwefelsäure versetztem Weingeist auf und fügt dazu eine weingeistige Lösung von Bromkalium. Das Salz, $Pb_2(C_4H_5)_3$, Br krystallisirt aus der ätherischen Lösung gleichfalls in langen Nadeln; es ergab 20,98 und 21,23 pC. Brom, während sich 21,33 pC. berechnen.

Jod-Methplumbäthyl. — Setzt man zu der mit etwas Schwefelsäure angesäuerten weingeistigen Lösung des schwefelsauren Salzes eine weingeistige Jodkaliumlösung, schüttelt darauf mit Aether und scheidet die ätherische Lösung mittelst Wasser ab, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung des Jod-Methplumbäthyls Jodblei in beträchtlicher Menge aus. Bei rascher Verdunstung bleibt ein penetrant riechender farbloser öliger Rückstand, aus welchem sich gleichfalls bald Jodblei ausscheidet. Wird die noch nicht zersetzte Verbindung mit Wasser destillirt, so erfolgt die Ausscheidung des Jodbleis sogleich, während mit den Wasserdämpfen eine farblose, dünnflüssige, höchst stechend und senfölartig riechende Flüssigkeit übergeht, die nun keine

freiwillige Zersetzung mehr erleidet und eine der Formel $Pb_4(C_4H_5)_{12}, J_3$, welche Löwig indefs nur vorläufig aufstellt, entsprechende Zusammensetzung ergab :

	berechnet	gefunden
Pb_4	36,40	36,58
C_{48}	25,02	25,11
H_{60}	5,24	5,70
J_3	33,34	34,16
	100,00.	

Ueber einige Stibäthylverbindungen

hat Löwig *), nachträglich zu seiner Untersuchung des Stibäthyls **), folgende Mittheilungen gemacht.

Antimonigsaures Stibäthyloxyd. — Ueberläfst man die ätherische Lösung des Stibäthyls der freiwilligen Verdunstung und entzieht dem Rückstand das gebildete Stibäthyl-Oxyd durch eine Mischung von Aether und Weingeist, so bleibt ein weifser pulverförmiger amorpher Körper, welchen Löwig früher ***) als *Aethylstibylsäure* bezeichnet hatte. Der von Stibäthyl an der Luft vor der Entzündung gebildete weifse Rauch besteht fast ganz aus dieser Verbindung, welche bei 100° getrocknet eine der Formel $Sb(C_4H_5)_3O_2$, $2\,SbO_3$ entsprechende Zusammensetzung ergab :

	Gefunden				Berechnet
Antimon	68,33	69,04	69,66	Sb_3	71,92
Kohlenstoff	12,58	12,67	—	C_{12}	13,38
Wasserstoff	2,70	2,77	—	H_{15}	2,78
Sauerstoff	—	—	—	O_8	11,92
					100,00.

Bei Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der weingeistigen Lösung dieser Verbindung scheidet sich sogleich Chlor-

*) J. pr. Chem. LX, 352.

**) Diese Annalen LXXV, 315.

***) Daselbst, 330.

Stibäthyl $Sb(C_4H_5)_3Cl_2$ ab; Schwefelwasserstoff erzeugt in der vom Chlor-Stibäthyl getrennten salzsauren Flüssigkeit einen Niederschlag von Kermes, und beim Vermischen derselben mit Wasser fällt Algaroth-Pulver nieder. Digerirt man die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure und dampft die Lösung ab, so erhält man Krystalle von salpetersaurem Stibäthyloxyd. — Die Verbindung schmeckt bitter, ist in Wasser und in Weingeist löslich; die kalt bereitete wässerige Lösung ist vollkommen dünnflüssig, wird aber beim Erwärmen dick wie Stärkekleister, und trocknet zu einer porcellanartigen zerreiblichen Masse ein, die mit Wasser übergossen etwas Antimonoxyd ungelöst zurückläfst.

Sulfantimonigsaures Stibäthylsulfid. — Auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu der wässerigen Lösung der vorigen Verbindung entsteht ein hellgelber Niederschlag von höchst unangenehmem, mercaptanähnlichem, lange anhaftendem Geruch. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist er ein schönes hellgelbes Pulver, welches im Wasserbade erhitzt eine braunrothe Farbe annimmt. Rauchende Salpetersäure zersetzt diese Verbindung unter Feuererscheinung; über der Spirituslampe destillirt giebt sie ein flüssiges Destillat mit allen Eigenschaften des Schwefeläthyls. Beim Uebergiefsen der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefelsaurem Stibäthyl-Oxyd Kermes aus. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab die Zusammensetzung $Sb(C_4H_5)_3S_2$, $2\ SbS_3$.

	Gefunden			Berechnet
Antimon	—	—	Sb_3	64,28
Kohlenstoff	11,68	—	C_{12}	11,96
Wasserstoff	2,59	—	H_{15}	2,49
Schwefel	20,70	20,78	S_8	21,27
				100,00.

Dieselbe Verbindung kann auch direct durch Zusatz von frisch gefälltem Kermes zu einer Lösung von Schwefel-Stibäthyl, so dafs letzteres im Ueberschufs bleibt, erhalten werden; die braunrothe Farbe des Kermes geht sogleich in hellgelb über, und die so erhaltene Verbindung besitzt den Geruch und alle übrigen Eigenschaften der durch Fällung erhaltenen.

Ueber den Caproylalkohol.

In dem Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins, welches zum gröfsten Theil aus Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ besteht, hatte Chancel*) auch Propylalkohol $C_6H_8O_2$ gefunden, welcher in dem Theil des Fuselöls enthalten ist, der leichter flüchtig ist als der Amylalkohol. In dem schwerer flüchtigen Theil fand Faget**) den der Capronsäure entsprechenden Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2$. Er hat über die Reindarstellung desselben noch Nichts Näheres angegeben, sondern nur bemerkt, dafs die reinste Probe des neuen Alkohols bei 148 bis 154° übergegangen war. Der Caproylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von 0,833 und 0,754 spec. Gewicht bei 0° und 100° und der Dampfdichte 3,53. Bei erhöhter Temperatur wird er durch Kali unter Entwickelung von Wasserstoff zu Capronsäure umgewandelt. Eine noch mit Amylalkohol verunreinigte Probe von Caproylalkohol gab mit Schwefelsäure eine Aetherschwefelsäure, deren Kalisalz — in zu geringer Menge erhalten, als dafs es hätte gereinigt werden können — 40,4 pC. schwefelsaures Kali ergab. Eine bei 154 bis 166° übergegangene (unreine) Portion

*) Vergl. diese Annalen LXXXVII, 127.

**) Compt. rend. XXXVII, 730.

des neuen Alkohols gab bei Behandlung mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Capronsäure und eine gegen 160° hin siedende ölartige Flüssigkeit von der Dampfdichte 7,34 und der Zusammensetzung $C_{26}H_{26}O_4$, welche der Capronsäureäther des Oenanthylalkohols oder auch der Oenanthylsäureäther des Caproylalkohols seyn könnte. Andere Portionen Flüssigkeit, welche zwischen 166 und 195° übergegangen waren, schienen nach der Dampfdichte und der Zusammensetzung zu urtheilen Mischungen von Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$ und Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$ zu seyn.

Ueber die Einwirkung der Kohlensäure auf Chinin und Cinchonin.

Nach der Beobachtung von Langlois *) lösen sich frisch gefälltes Chinin und Cinchonin in Wasser suspendirt bei dem Einleiten von kohlensaurem Gas auf; beim Stehen der Lösungen an der Luft entweicht Kohlensäure, und aus der einen scheidet sich kohlensaures Chinin in Krystallen ab, aus der anderen freies Cinchonin.

Zur Darstellung von krystallisirtem kohlensaurem Chinin zertheilt Langlois das aus 10 Grm. schwefelsaurem Chinin mittelst Ammoniak frisch gefällte Chinin gleich nach dem Auswaschen in 1 Liter Wasser, leitet Kohlensäure zu bis zum Klarwerden der Flüssigkeit, welche nun, obgleich mit Kohlensäure übersättigt, doch noch alkalisch reagirt. Bei dem Stehen dieser Flüssigkeit an der Luft bilden sich bald Krystalle von kohlensaurem Chinin, deren Volum während 24 Stunden zunimmt. Die überstehende Flüssigkeit enthält auch dann noch kohlensaures Chinin, aber beim freiwilligen Verdunsten derselben scheidet sich nur Chinin aus.

---

*) Compt. rend. XXXVII, 727.

Das kohlensaure Chinin bildet durchsichtige Nadeln, die an der Luft bald verwittern; es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und zeigt alkalische Reaction. Bei 110° entweicht die Kohlensäure daraus. Für die Zusammensetzung dieses Salzes giebt Langlois die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, HO, CO_2 + HO :

	berechnet	gefunden
Chinin	80,21	80,45
Kohlensäure	10,88	10,58
Wasser	8,91	—
	100,00.	

Langlois bestätigte noch, dafs bei dem Fällen eines Chininsalzes mittelst kohlensauren Kalis oder Natrons der Niederschlag freies Chinin ist, und das Aufbrausen dieses Niederschlags mit Säuren von einem Gehalt am Fällungsmittel herrührt, welcher selbst durch längeres Auswaschen nicht vollständig entzogen werden kann.

Untersuchungen über die Harmala-Alkaloïde.

Fritzsche *) hat zur Beseitigung der Unsicherheit, welche seine früheren Analysen **) über die Zusammensetzung der im Samen von Peganum Harmala enthaltenen und daraus sich ableitenden Basen noch liefsen, den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben nochmals, mit Anwendung gröfserer Mengen Substanz, bestimmt. Die Analysen wurden im Hess'schen Apparat ausgeführt, aber erst gegen das Ende der Verbrennungen Sauerstoff zugeleitet.

Harmalin, aus Alkohol krystallisirt und nur ein wenig bräunlich gefärbt, ergab die Zusammensetzung $C_{26}H_{14}N_2O_2$:

*) Petersb. Acad. Bull. XII, 17.

**) Vergl. diese Annalen LXIV, 360; LXVIII, 351 u. 355.

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	72,93	72,90	72,83
Wasserstoff	6,52	6,51	6,43
Stickstoff	13,08	—	—
Sauerstoff	7,47	—	—
	100,00.		

Blendend weifses, aus Alkohol krystallisirtes *Harmin* ergab die Zusammensetzung $C_{26}H_{12}N_2O_2$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	73,62	73,73	73,78
Wasserstoff	5,64	5,62	5,64
Stickstoff	13,20	—	—
Sauerstoff	7,54	—	—
	100,00.		

Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes durch Ammoniak gefälltes und bei 100° getrocknetes *Nitroharmalidin* ergab die Zusammensetzung $C_{26}H_{13}N_3O_6$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	60,27	60,13	60,31
Wasserstoff	5,01	4,94	4,91
Stickstoff	16,21	—	—
Sauerstoff	18,51	—	—
	100,00.		

Fritzsche vergleicht noch die aus den neuen Formeln sich ableitenden Zusammensetzungen der Verbindungen dieser Basen mit den früher von ihm gemachten Bestimmungen, und findet die Uebereinstimmung hinlänglich, um die neuen Formeln als die wahren betrachten zu können.

Die Bildung des *Nitroharmalidins* aus dem Harmalin hatte Fritzsche früher*) beschrieben. Bei neueren Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf das Harmalin**)

*) Diese Annalen LXVIII, 355.

**) Petersb. Acad. Bull. XII, 33.

fand er, dafs die Darstellung des Nitroharmalidins aus dem Harmalin auch ohne Mitwirkung von Alkohol geschehen kann. Man übergiefst 1 Th. Harmalin mit 2 Th. Wasser, setzt eine zur Lösung des Harmalins hinreichende Menge Essigsäure hinzu, und läfst diese Lösung in einem dünnen Strahle in 24 Theile kochender Salpetersäure von 1,12 spec. Gewicht fliefsen. Sobald das Eintragen beendigt ist und die Entwickelung rother Dämpfe nachläfst, läfst man die Flüssigkeit möglichst rasch erkalten und versetzt sie dann mit überschüssigem Alkali, wo das Nitroharmalidin gefällt und ein als hauptsächlichstes Nebenproduct gebildetes Harz aufgelöst wird. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in verdünnter Essigsäure zerrieben und gelöst, und aus der filtrirten Lösung durch Chlornatrium salzsaures Nitroharmalidin gefällt, welches mit gesättigter Chlornatriumlösung ausgewaschen, dann in lauem Wasser gelöst und in dieser Lösung durch ein Alkali zersetzt wird. So erhielt Fritzsche bei wiederholten Operationen stets ein von andern Basen freies Nitroharmalidin.

Andere Producte erhält man bei längerer Einwirkung oder stärkerer Concentration der Salpetersäure; es bildet sich dann eine neue, als *Nitroharmidin* bezeichnete Base, die aus dem Nitroharmalidin entsteht und aus diesem auch direct durch Einwirkung der Salpetersäure erhalten werden kann.

Läfst man die aus 1 Th. Harmalin, 2 Th. Wasser und der zur Auflösung nöthigen Menge Essigsäure bereitete Flüssigkeit allmälig in einem dünnen Strahle in 12 Th. kochende Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht einfliefsen und erhält nach beendigtem Eintragen, welches von einer stürmischen Entwickelung rother Dämpfe begleitet ist, die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit im Sieden, so enthält dieselbe weder Harmalin noch Nitroharmalidin, sondern vorzugsweise Nitroharmidin. Bei langsamem Erkalten der orangegelben Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches, vorzugsweise aus

salpetersaurem Nitroharmidin bestehendes Product aus, dessen Menge allmälig, namentlich bei dem freiwilligen Verdunsten der Säure, zunimmt; doch bleibt viel desselben in der Mutterlauge gelöst. Neben dem Nitroharmidin bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Harmalin noch ein harzartiger Körper, welcher beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser sich anfangs fein zertheilt, dann in Klumpen zusammengeballt ausscheidet; dieselbe Ausscheidung findet auch bei Neutralisation der Flüssigkeit mit Alkali statt, und der harzartige Körper scheidet sich sogleich ab, wenn man eine geringere als die angegebene Menge Salpetersäure auf Harmalin einwirken läfst oder die Säure allmälig zu dem Harmalin setzt. Dieser harzartige Körper ist in Alkalien löslich. — Zur Gewinnung alles in der salpetersauren Flüssigkeit enthaltenen Nitroharmidins kühlt man die erstere unmittelbar nach vollendeter Einwirkung rasch ab und versetzt sie dann mit überschüssigem ätzendem Alkali, wo sich der harzartige Körper mit tief rothbrauner Farbe löst und ein tiefgelber Niederschlag von Nitroharmidin entsteht, welchem gewöhnlich nur noch wenige Harzklümpchen beigemengt sind und der, wenn die angewendete Salpetersäure chlorhaltig war, noch eine andere Base enthält. Zur Reindarstellung des Nitroharmidins übergiefst man diesen Niederschlag mit heifsem Wasser und setzt tropfenweise Salzsäure hinzu, bis Lösung eingetreten ist; diese Lösung wird heifs filtrirt und nach dem Erkalten so lange mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis eine durch Ausscheidung mikroscopischer Krystalle bewirkte Trübung darin entsteht; bei nachherigem ruhigem Stehen scheidet sich das meiste Nitroharmidin als salzsaures Salz in nadelförmigen Krystallen aus, welche abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure etwas abgewaschen werden. Aus der Lösung des salzsauren Nitroharmidins in siedendem Wasser fällt Ammoniak, bei fortwährendem Kochen der Lösung und Um-

rühren tropfenweise zugesetzt, die Base in gelben Flocken, die sich in der siedenden Flüssigkeit bald in feine, leicht auszuwaschende Nadeln verwandeln. Das so dargestellte Nitroharmidin wird nach dem Trocknen in heifsem starkem Alkohol gelöst, wo gewöhnlich noch einige Flocken eines dunkelfarbigen Körpers ungelöst bleiben; die heifs filtrirte alkoholische Lösung läfst man möglichst langsam erkalten.

Das Nitroharmidin ist schwefelgelb, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig, bei der Siedehitze viel reichlicher löslich; aus wässerigen Lösungen seiner Salze durch Alkalien gefällt bildet es gelbe gallertartige Flocken, die sich in der Flüssigkeit in der Kälte nur langsam, in der Hitze schneller in feine Nadeln verwandeln. Es ist geschmacklos; seine Salze haben einen schwachen, rein bitteren Geschmack. Es löst sich in Alkohol in der Wärme viel reichlicher als in der Kälte. Bei raschem Erkalten einer alkoholischen Lösung scheidet sich das Nitroharmidin zuerst in dunkler gelben octaëdrischen Krystallen ab, die sich schnell in Nadeln umwandeln. In Aether löst es sich nur wenig; in heifsem Steinkohlenöl löst es sich in der Siedehitze reichlich und scheidet es sich aus dieser Lösung beim Erkalten gröfstentheils in nadelförmigen Krystallen aus; in Steinöl löst es sich bei der Siedehitze in ziemlich bedeutender Menge, in der Kälte fast gar nicht. — Aus Chlorammoniumlösung treibt das Nitroharmidin selbst beim Kochen das Ammoniak nur in geringer Menge und langsam aus. Seine Zusammensetzung ergab sich $C_{26}H_{11}N_{3}O_{6}$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	60,74	60,83	60,77
Wasserstoff	4,27	4,19	4,26
Stickstoff	16,33	16,00	
Sauerstoff	18,66	—	
	100,00.		

Es unterscheidet sich somit vom Nitroharmalidin dadurch, dafs es 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthält. Wie das Nitroharmalidin als Harmalin betrachtet werden kann, worin 1 H durch 1 NO_4 ersetzt ist, so kann das Nitroharmidin als Harmin betrachtet werden, worin gleichfalls 1 H durch 1 NO_4 ersetzt ist. Doch liefs sich das Harmin nicht in Nitroharmidin umwandeln.

Das *salzsaure Nitroharmidin* erhält man krystallisirt, wenn man eine Lösung der Base in Essigsäure oder in warmem, mit wenigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser mit einem Ueberschusse von concentrirter Salzsäure versetzt; es scheidet sich hier in feinen Nadeln ab, und concentrirte Lösungen erstarren zu einem breiartigen Magma, welches mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und in kochendem Alkohol gelöst wird. Die mit Blutkohle digerirte und filtrirte Lösung giebt beim Erkalten nur schwach gelblich gefärbte Krystalle des Salzes, welche über Schwefelsäure getrocknet 4 Aeq. Wasser enthalten :

			berechnet	gefunden
Nitroharmidin	1	Aeq.	78,02	—
Salzsäure	1	„	11,06	—
Wasser	4	„	10,92	10,78
			100,00.	

Das salzsaure Nitroharmidin bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches sich aus einer kochenden verdünnten Lösung des ersteren bei tropfenweisem Zusatz einer Platinchloridlösung in nadelförmigen oder blattartigen Prismen ausscheidet und sehr schwer löslich ist. — Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Nitroharmidin beim Mischen kalter Lösungen ein in gelatinösen Flocken sich ausscheidendes, beim Mischen sehr verdünnter kochender Lösungen ein erst beim Erkalten sich in hellgelben mikroscopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidendes Doppelsalz.

Bromwasserstoffsaures Nitroharmidin scheidet sich auf Zusatz von Bromkalium- oder Bromnatriumlösung zu einer Lösung des essigsauren Salzes entweder sogleich oder nach einiger Zeit in gelben seideglänzenden Nadeln ab. — *Jodwasserstoffsaures Nitroharmidin* wird in entsprechender Weise gebildet; doch findet dabei manchmal zugleich die Ausscheidung eines bräunlichen gallertartigen Körpers statt, welcher wahrscheinlich eine unten zu beschreibende Verbindung von Jod mit Nitroharmidin ist.

Cyanwasserstoffsaures Nitroharmidin oder eine Verbindung von Cyanwasserstoff mit Nitroharmidin, wie sie Harmalin und Nitroharmalidin eingehen, liefs sich nicht darstellen. Doch existiren sehr beständige Doppelsalze von cyanwasserstoffsaurem Nitroharmidin mit Eisencyanür und Eisencyanid. Das Cyanürdoppelsalz scheidet sich beim Vermischen kalter concentrirter Lösungen in gallertartigen Flocken, nach dem Zutröpfeln einer Lösung von Kaliumeisencyanür zu einer kochenden Lösung eines Nitroharmidinsalzes oder einer kalten aber sehr verdünnten sauren Lösung desselben in hellbraunen mikroscopischen prismatischen, selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig löslichen Krystallen aus. Das Cyaniddoppelsalz wird in derselben Weise bei Anwendung von Kaliumeisencyanid erhalten, ist aber in siedendem Wasser löslicher und scheidet sich erst beim Erkalten in gelben körnigen Krystallen aus. — Ein Doppelsalz von cyanwasserstoffsaurem Nitroharmidin mit Cyanquecksilber scheidet sich in gelben prismatischen Krystallen aus einer kochend mit einer Lösung von essigsaurem Nitroharmidin versetzten Lösung von Cyanquecksilber beim Erkalten aus; bei Zusatz von Ammoniak zu der Mutterlauge entsteht ein voluminöser flockiger Niederschlag, welcher, wenn die Fällung in der Siedehitze vorgenommen wird, die Form feiner hellgelber Nadeln annimmt. Die Zusammensetzung zeigte sich nicht constant; es wurden 23 bis 27 pC. Quecksilberoxyd erhalten.

Rhodanwasserstoffsaures Nitroharmidin scheidet sich beim Mischen verdünnter kalter Lösungen von Nitroharmidinsalzen und Rhodankalium in sehr feinen, ziemlich farblosen Krystallnadeln aus, die in der heifsen Flüssigkeit löslicher sind.

Neutrales *schwefelsaures Nitroharmidin* erhält man durch Anrühren von frischgefälltem Nitroharmidin mit warmem Wasser und Zusatz einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Schwefelsäure, wo es sich nach dem Filtriren beim Erkalten in hellgelben Nadeln abscheidet; aus der davon getrennten Flüssigkeit setzt sich nach Zusatz eines grofsen Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure bei ruhigem Stehen saures Salz in hellgelben Nadeln ab.

Das *salpetersaure Nitroharmidin* ist schwer löslich in Wasser, schwerer löslich noch in verdünnter Salpetersäure. Salpetersäure fällt defshalb die Lösungen aller andern Salze des Nitroharmidins bald; das salpetersaure Salz scheidet sich gewöhnlich zuerst in hellgelben Nadeln aus, die sich bei längerem Verweilen in der sauren Flüssigkeit allmälig in dunkler-gelbe körnige rhomboëdrische Krystalle verwandeln. — Wenn man frisch-gefälltes Nitroharmidin mit kaltem Wasser anrührt, einige wenige, zur Auflösung unzureichende Tropfen Salpetersäure, dann vorsichtig verdünntes Ammoniak bis zur beginnenden Ausscheidung von Nitroharmidin zusetzt, und nun filtrirt, so scheidet sich aus der ruhig stehenden Flüssigkeit allmälig eine Substanz ab, die unter dem Mikroscop lange gewundene und verflochtene, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehende Bänder zeigt; nach Fritzsche's Vermuthung ist diese Substanz vielleicht basisches salpetersaures Nitroharmidin.

Aus einer Lösung von Nitroharmidin in einer kochenden Mischung von Alkohol und concentrirter Essigsäure scheidet sich bei ruhigem Stehen *essigsaures Nitroharmidin* in gelben durchsichtigen regelmäfsigen (octaëdrischen?) Krystallen aus,

welche beim Abspülen mit Wasser sich trüben und bei längerem Liegen in Wasser (schneller in siedendem Wasser) sich unter theilweiser Lösung und Ausscheidung von Nitroharmidin zersetzen.

Lösungen von Nitroharmidinsalzen geben mit einfach- und mit zweifach-chromsaurem Kali krystallinische Niederschläge der entsprechenden chromsauren Verbindungen, die beim Erhitzen im trockenen Zustande dieselben Erscheinungen zeigen, wie sie Fritzsche für das chromsaure Harmalin beschrieben hat; es bildet sich dabei eine gelbe, vom Nitroharmidin verschiedene Base.

Mit dem Silberoxyd geht das Nitroharmidin eine ähnliche Verbindung ein, wie das Nitroharmalidin *); sie wird bei Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak zu einer vollkommen neutralen Lösung von salpetersaurem Nitroharmidin als dunkel-orangerothe, ziemlich durchsichtige Gallerte erhalten, die sich beim Trocknen zu braunrothen Stücken zusammenzieht.

Das Nitroharmidin verbindet sich direct mit Jod. *Jodnitroharmidin* wird erhalten durch Mischung der Lösungen von Jod und von Nitroharmidin in Alkohol oder in Steinkohlenöl, wo es, selbst bei Anwendung siedend heifser Lösungen, sich sogleich krystallinisch ausscheidet. Es ist ein lockeres Aggregat gelbbrauner mikroscopischer Nadeln, in Wasser, Alkohol, Aether und Steinkohlenöl in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme nur sehr wenig löslich. Es kann ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden. Bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol verdampft etwas Jod und Nitroharmidin wird frei; rascher findet diese Zersetzung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure statt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{26}H_{11}N_3O_6J_2$.

---

*) Vergl. diese Annalen LXXII, 306.

	berechnet	gefunden	
Nitroharmidin	50,34	—	—
Jod . . .	49,66	48,58	48,82
	100,00.		

Mit Salzsäure scheint es ein schwarzgefärbtes krystallinisches, sich unter Ausscheidung von Jod leicht zersetzendes Salz zu bilden. Siedende concentrirte Essigsäure bildet damit eine braune Lösung, die beim Erkalten dunkelgefärbte Krystalle ausscheidet. In concentrirter alkoholischer Lösung von Cyanwasserstoff löst es sich reichlich, und die Lösung giebt eine nicht näher untersuchte krystallinische Verbindung.

Chlor und Brom scheinen sich nicht direct mit dem Nitroharmidin verbinden zu können, sondern wirken zersetzend darauf ein.

Ueber einige neue basische Zersetzungsproducte von Pflanzenbasen.

Der Umstand, dafs nach Laurent's Formel $C_{34}H_{19}NO_6$ für das Morphin und der von Anderson für das Codeïn festgestellten Formel $C_{36}H_{21}NO_6$ die Zusammensetzung dieser beiden Basen um C_2H_2 differirt und eine Umwandlung der ersteren in die letztere, durch Substitution von C_2H_3 an die Stelle von H, oder wenigstens die Darstellung einer mit dem Codeïn isomeren Substanz möglich erschien, — veranlafste How *), die Einwirkung des Jodmethyls und analoger Substanzen auf Morphin und dann auf Codeïn zu untersuchen.

Einwirkung von Jodäthyl auf Morphin. — Fein gepulvertes Morphin wurde mit etwas Jodäthyl und mit wasserfreiem Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren 6 Stunden

*) Chem. Soc. Qu. J. VI, 125.

lang auf 100° erhitzt; nach dem Erkalten wurde der das überschüssige Jodäthyl in Lösung enthaltende Alkohol von dem weifsen krystallinischen Product getrennt, letzteres mit etwas Alkohol abgewaschen und getrocknet. Die krystallinische Masse löste sich vollständig in heifsem Wasser, und die Lösung setzte beim Erkalten feine weifse Nadeln ab, die sich bei der Analyse als *jodwasserstoffsaures Aethylmorphin* erwiesen. Die Krystalle enthalten 1 Aeq. Wasser (gefunden und berechnet 1,98 pC.); das bei 100° getrocknete Salz ist

$C_{34}{}^{H_{18}}_{C_4H_5}NO_6$, HJ.

	berechnet	gefunden
C_{38}	51,71	51,45
H_{24}	5,44	5,74
N	3,17	—
O_6	10,87	—
J	28,81	28,59
	100,00.	

Das jodwasserstoffsaure Aethylmorphin ist das einzige bei der beschriebenen Operation entstehende Product, und seine Bildung erklärt sich nach dem Schema :

$$C_{34}H_{19}NO_6 + C_4H_5J = C_{38}H_{23}NO_6, HJ.$$

Es ist schwer löslich in wasserfreiem Alkohol, löslicher in rectificirtem Weingeist, leicht löslich in heifsem Wasser, luftbeständig. Seine wässerige Lösung wird weder durch Kali noch durch Ammoniak gefällt. Zur Isolirung der Base wurde zu der Lösung des Salzes in warmem Wasser Silberoxyd gesetzt; sowie das Salz vollständig zersetzt war, zeigte die Flüssigkeit dunkele Färbung, und sie gab dann ein rothbraunes, stark ätzendes Filtrat, welches beim Abkühlen oder Concentriren keine Krystalle absetzte und beim Eindampfen bei 100° einen durchscheinenden, festen, dunkelgefärbten Rückstand hinterliefs, aus welchem die Reindarstellung der Base nicht gelang; letztere scheint unter dem Einflufs oxydirender Agentien leicht zersetzt zu werden.

Einwirkung von Jodmethyl auf Morphin. — Als in derselben Weise Jodmethyl mit Morphin und Alkohol zusammengebracht wurde, schien schon nach halbstündigem Erhitzen die Einwirkung vollendet zu seyn; es hatte sich ein weifses krystallinisches Pulver abgeschieden, welches sich in heifsem Wasser leicht löste und beim Abkühlen der Lösung in glänzenden, quadratisch-prismatischen farblosen Nadeln abschied. Diese Krystalle enthalten 2 Aeq. Wasser (gefunden 4,15, berechnet 4,04 pC.), welche bei 100° entweichen, und das bei letzterer Temperatur getrocknete Salz ist $C_{36}H_{21}NO_6$, HJ $= C_{34}{H_{18} \atop C_2H_3}NO_6$, HJ, *jodwasserstoffsaures Methylmorphin.*

	berechnet	gefunden
C_{36}	50,57	50,47
H_{22}	5,15	5,36
N	3,27	—
O_6	11,26	—
J	29,75	29,66
	100,00.	

Dieses Salz hat dieselbe Zusammensetzung, wie das bei 100° getrocknete jodwasserstoffsaure Codeïn, mit welchem es indefs nur isomer ist. Denn die aus dem jodwasserstoffsauren Methylmorphin mittelst Silberoxyd in derselben Weise, wie beim vorhergehenden Salze angegeben wurde, abgeschiedene Base ist auch wieder eine braune, durchscheinende amorphe Masse. Als die freie Base, wahrscheinlich in schon etwas zersetztem Zustand, gepulvert mit Jodmethyl und Alkohol zusammengebracht wurde, trat schon in der Kälte Einwirkung und Bildung einer hellbraunen flockigen Substanz ein; bei dem Erhitzen der Mischung auf 100° schied sich eine dunkele harzartige Substanz ab, und eine damit identische wurde nach Beendigung des Versuchs durch Abdampfen der weingeistigen Flüssigkeit erhalten. Diese harzartige Substanz gab an Wasser eine geringe Menge eines jodwasserstoffsauren Salzes ab, während der Rückstand in fast allen Flüssigkeiten unlöslich

und nur in concentrirter Salpetersäure unter Zersetzung löslich war. How hat die Einwirkung des Jodmethyls auf Methylmorphin nicht vollständig untersucht, glaubt indefs durch seine Beobachtungen zu dem Schlufs berechtigt zu seyn, dafs hier eine verwickeltere Reaction eintritt, als die einfache Substitution von C_2H_3 an die Stelle von H.

Einwirkung von Chloramyl auf Morphin. — Als Morphin in derselben Weise mit Chloramyl und Alkohol erhitzt wurde, war nach 3 Tagen die Base noch unverändert. Bei einem anderen Versuch zeigte sich nach 5 tägigem Erhitzen auf 100° die Bildung einer krystallinischen Substanz; die Erhitzung wurde 14 Tage lang unterhalten und dann die Röhre geöffnet. Die krystallinische Substanz gab nach dem Umkrystallisiren aus Wasser Büschel mikroscopischer vierseitiger Prismen, welche bei 100° getrocknet 10,83 und 10,92 pC. Chlor ergaben und von How als salzsaures Morphin $C_{34}H_{19}NO_6$, HCl betrachtet wurden, in welchem der Rechnung nach 11,04 pC. Chlor enthalten sind. Die stattgefundene Zersetzung glaubt er, unter Berücksichtigung des im angewendeten Morphin enthaltenen Krystallwassers, erklärbar durch das Schema :

$$C_{34}H_{19}NO_6, 2\,HO + C_{10}H_{11}Cl = C_{34}H_{19}NO_6, HCl + C_{10}H_{12}O_2.$$

Einwirkung von Jodäthyl auf Codeïn. — Fein gepulvertes Codeïn wurde mit ein wenig Jodäthyl und einer zur Lösung der Base hinreichenden Menge wasserfreien Alkohols in eine Glasröhre eingeschmolzen und diese in siedendes Wasser getaucht; nach etwa 2 Stunden war der Inhalt der Röhre durch die Bildung einer weifsen krystallinischen Substanz beinahe fest geworden. Nach dem Erkalten wurde die noch vorhandene Flüssigkeit von der krystallinischen Substanz getrennt, letztere mit wenig Alkohol gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Die so erhaltene weifse krystallinische Substanz löste sich leicht in kaltem Wasser, und schied sich

aus der Lösung in Büscheln von weifsen seideartigen feinen Nadeln ab, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{36}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{20}}{C_4H_5}NO_6$, HJ ergaben, somit *jodwasserstoffsaures Aethylcodeïn* waren.

	berechnet	gefunden
C_{40}	52,73	52,59
H_{26}	5,71	5,87
N	3,07	—
O_6	10,57	—
J	27,92	27,91
	100,00.	

Die Lösung dieses Salzes gab mit Ammoniak oder Kali keinen Niederschlag; beim Kochen mit Kali wurde sie zwar trübe, aber diefs schien auf einer weitergehenden Zersetzung zu beruhen. Durch Silberoxyd wurde aus dem jodwasserstoffsauren Salze das Aethylcodeïn frei gemacht, und bildete eine stark alkalisch reagirende Lösung, die beim Eindampfen etwas Kohlensäure anzog und einen durchscheinenden dunkelfarbigen Rückstand hinterliefs. Bei Versuchen, wo der durch Abdampfen einer solchen alkalisch reagirenden Lösung im leeren Raume gewonnene und als Aethylcodeïn betrachtete Rückstand wiederum mit Jodäthyl und Alkohol erhitzt wurde, traten ähnliche Erscheinungen ein, wie sie bei dem Einwirken von Jodmethyl auf Methylmorphin beobachtet wurden; auch hier schien die Zersetzung viel weiter zu gehen, als bis auf die nochmalige Substitution von C_4H_5 an die Stelle von H.

Ueber eine neue Bildungsweise des Toluidins.

J. Chautard *) theilt hierüber Folgendes mit. Das Gemenge harzartiger Substanzen, welches bei der Einwirkung

*) J. pharm. [3] XXIV, 166.

von Salpetersäure auf Terpentinöl entsteht, bei längerem Kochen sich in der Säure löst und durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser mit safrangelber Farbe ausgeschieden wird, enthält viel Untersalpetersäure, und entwickelt bei Einwirkung von Kali ammoniakalische Dämpfe unter gleichzeitiger Ausstofsung eines eigenthümlichen unangenehmen, lauchartigen Geruchs. Es bildet sich hierbei eine organische Base. Man nimmt die Zersetzung der harzartigen Substanz mittelst Kali in einem Destillationsapparat vor (zweckmäfsig, indem man der heftigen Einwirkung und des Aufschäumens wegen das Kali portionenweise durch eine ∽förmige Röhre zusetzt), und destillirt bis sich nur noch ein schwacher Ammoniakgeruch entwickelt. Das Destillat wird mit schwach überschüssiger Salzsäure versetzt, wo sich harzartige Materie ausscheidet, und im Wasserbade verdampft; das rückständige Gemenge der salzsauren Salze von Ammoniak und der neugebildeten Base wird mit starkem Weingeist behandelt, welcher das salzsaure Ammoniak gröfstentheils ungelöst läfst. Die weingeistige Lösung wird filtrirt, abgedampft und der Rückstand mit wenig Wasser behandelt; die entstehende wässerige Lösung giebt mit Goldchlorid einen reichlichen Niederschlag, welcher nach einigen Minuten zu einer verfilzten krystallinischen Masse wird. Diese Krystalle schmelzen im Wasser bei 50 bis 60° und lösen sich bei etwas höherer Temperatur auf, und beim Erkalten der Lösung bilden sich glänzende gelbe Nadeln. Die Analyse der letzteren, im luftleeren Raume getrockneten Krystalle erwies, dafs sie $Au\ Cl_3 + C_{14}H_9N,\ HCl$ waren, somit Toluidin $C_{14}H_9N$ enthielten :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	18,85	19,17
Wasserstoff	2,02	2,35
Chlor	31,87	31,80
Gold	44,10	43,26
Stickstoff	3,14	3,40.

Die harzartige Substanz, aus welcher sich auf diese Weise das Toluidin darstellen läfst, kann durch vorsichtige Behandlung des Colophoniums mittelst Salpetersäure reichlicher erhalten werden; man erhält nebenbei Oxalsäure und durch Verdunsten der Mutterlauge Terebinsäure. Reicher an Untersalpetersäure kann die harzartige Substanz noch erhalten werden, indem man eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäurehydrat darauf einwirken läfst; die Einwirkung auf das schon gebildete Harz geht langsam vor sich und man kann sogar ohne Gefahr im Wasserbad erwärmen, während die Einwirkung jener Mischung auf Terpentinöl oder Colophonium sehr heftig ist und Entzündung veranlassen kann. Die harzartige Substanz wird dann mittelst Wasser niedergeschlagen und mit kochendem Wasser ausgewaschen; nach dem Erkalten ist sie gelb und brüchig.

Ueber die verschiedenen Arten des Terpentinöls und die Einwirkung der Hitze auf dasselbe.

Berthelot*) hat Untersuchungen über die verschiedenen Arten des Terpentinöls angestellt, zunächst zur Entscheidung der Fragen, ob im Terpentin von verschiedenen Pinus-Arten gleich anfänglich verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe enthalten sind, die noch in ihren entsprechenden Verbindungen verschieden sind, und ob das in dem Terpentin Einer Pinusart enthaltene flüchtige Oel aus einem einzigen Kohlenwasserstoff bestehe oder ein Gemenge mehrerer sey. Zur Beantwortung dieser Fragen mufste er das aus dem Terpentin selbst mit besonderer Vorsicht dargestellte Oel untersuchen, denn auf das käufliche Terpentinöl haben verändernde

*) Ann. ch. phys. [3] XL, 5.

Umstände schon bei der Darstellung eingewirkt. Diese Umstände sind die Einwirkung der Wärme und die von Beimengungen im Terpentin (Essigsäure, Ameisensäure, Harzsäuren). Die Wärme verändert das Terpentinöl namentlich, wenn es in verschlossenen Gefäfsen über 250° erhitzt wird, und wandelt es in isomere Substanzen um (vergl. S. 347); stärkere unorganische Säuren wandeln das Terpentinöl schon bei gewöhnlicher Temperatur, schwächere organische Säuren gegen 100° hin um.

Französisches Terpentinöl. — Dieses Oel wird aus dem Terpentin von Pinus maritima gewonnen. Um das hierin enthaltene Oel unverändert zu erhalten, mengte Berthelot das Terpentin, wie es aus dem Baume ausgeflossen war, zum Zweck der Neutralisation der Säuren mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk und destillirte dann im luftleeren Raum das Oel bei 80 bis 180° ab. Das zwischen 80 und 100° und das zwischen 100 und 180° übergehende Oel wurde jedes besonders untersucht.

Das zwischen 80 bis 100° übergangene Oel zeigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ (gefunden 88,0 pC. Kohlenstoff und 12,3 Wasserstoff). Es schien nur aus Einem Körper zu bestehen; die bei 80 und die bei 100° übergehende Portion zeigten dasselbe spec. Gewicht 0,864 bei 16° und dieselbe linksdrehende Einwirkung auf die Polarisationsebene des Lichtes ($[\alpha] = -32°,4$) *). Die mit diesem Oel bereitete feste Chlorwasserstoffverbindung, der s. g. künstliche Campher $C_{20}H_{16}$, HCl, schien gleichfalls nur aus Einem Körper zu be-

*) $[\alpha] = \frac{\alpha}{1 \cdot \varepsilon \cdot \delta}$, wenn α die für die s. g. Uebergangsfarbe beobachtete Drehung ist, welche durch eine, in der Gewichtseinheit ε Gewichtstheile der optisch-wirksamen Substanz enthaltende und das spec. Gewicht δ zeigende Lösung von 1 Decimeter Dicke bewirkt wird. Wo eine optisch-wirksame Substanz geradezu, nicht in Lösung, untersucht wird, ist $\varepsilon = 1$.

stehen und kein Gemenge zu seyn; sein Drehungsvermögen ergab sich $[\alpha] = -23°,9$. — Bei der Darstellung dieses künstlichen Camphers bildete sich auch flüssige Chlorwasserstoffverbindung ($[\alpha] = -28°,0$). Nach Berthelot's Ansicht beruhte diese Bildung von fester und von flüssiger Chlorwasserstoffverbindung in diesem Fall nicht auf der Präexistenz von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen in dem Oel, sondern darauf, dafs die Chlorwasserstoffsäure, während sie sich mit dem Oel vereinigte, einen Theil des Oels im Augenblick der Verbindung zu einer isomeren Substanz umwandelte. Er fand, indem er Chlorwasserstoffgas auf das Oel bei verschiedenen Temperaturen einwirken liefs, dafs zwischen — 30 und + 30° mit der steigenden Temperatur zunehmende, zwischen + 30 und 100° mit der steigenden Temperatur abnehmende Mengen der festen Verbindung gebildet werden (bei 100° ist die sich bildende Menge dieser Verbindung nur sehr gering).

Das zwischen 100 und 180° Uebergegangene besteht aus sauerstoffhaltigen Verbindungen und einem Kohlenwasserstoff, welcher letztere bei der Destillation im luftleeren Raume zuerst übergeht. Berthelot betrachtet diesen Kohlenwasserstoff, obgleich er nahezu denselben Siedepunkt hat, doch von dem im bei 80 bis 100° übergegangenen Oel enthaltenen verschieden, sofern er für die feste Chlorwasserstoffverbindung des ersteren $[\alpha] = -22°,3$ fand.

Das Terpentin betrachtet er diesemgemäfs als von Anfang an zwei isomere Kohlenwasserstoffe enthaltend. Das käufliche Terpentinöl ist noch zusammengesetzter; bei noch so oft wiederholter fractionirter Destillation gelang es nicht, einen Körper daraus zu erhalten, der nicht bei nochmaliger fractionirter Destillation Destillate von verschiedenen Eigenschaften gegeben hätte; und dieses Zusammengesetztseyn erwiefs sich für das käufliche Terpentinöl auch bei der

Untersuchung desselben durch Lösungsmittel, die Berthelot wiederholt in zur vollständigen Lösung unzureichender Menge einwirken liefs. Auch die aus dem käuflichen Terpentinöl bereitete feste Chlorwasserstoffverbindung betrachtet Berthelot als ein Gemenge von Verbindungen isomerer Substanzen, obgleich sie krystallisirt und unter dem chemischen Gesichtspunkt als eine ganz scharf bestimmte Verbindung erscheint; das optische Drehungsvermögen der aus einer Lösung in einer Mischung von Alkohol und Aether sich nach einander abscheidenden Krystalle der festen Chlorwasserstoffverbindung fand er wechselnd, [α] zwischen — 20°,5 und — 24°,6. Aufser den optisch-linksdrehenden Kohlenwasserstoffen, welche bei etwa 160° sieden und s. g. Terpentinölhydrat und künstlichen Campher (feste Chlorwasserstoffverbindung) bilden können, enthält das käufliche Terpentinöl nach Berthelot's Untersuchungen auch eine kleine Menge damit isomerer, aber optisch-rechtsdrehender Kohlenwasserstoffe, die erst gegen 250° hin sieden und die erwähnten Verbindungen zu bilden unfähig sind.

Englisches Terpentinöl. — Dieses wird, wenigstens gröfstentheils, aus dem Terpentin von Pinus australis gewonnen. Berthelot verschaffte sich zu London Terpentin dieser Art, welches indefs schon einmal heifs filtrirt worden war. Bei der Destillation desselben im luftleeren Raume bei 100° zeigte das zu allen Phasen der Destillation Uebergehende die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$, aber das später Uebergehende drehte die Polarisationsebene weniger (nach rechts) als das zuerst Uebergehende ([α] wechselte von + 18°,6 zu 16°,4). Auch die feste Chlorwasserstoffverbindung des Destillats drehte die Polarisationsebene nach rechts (für die Chlorwasserstoffverbindung des zuerst übergegangenen Destillats ergab sich [α] = + 9°,0). — Das käufliche englische Terpentinöl ist noch zusammengesetzter, und giebt feste Chlorwasserstoffverbin-

dungen, deren optisches Drehungsvermögen zwischen $[\alpha] = + 9^{\circ},9$ und $[\alpha] = + 4^{\circ},2$ verschieden ist.

Citronenöl. — Das aus den Schalen der Früchte von Citrus medica in Sicilien durch Auspressen dargestellte (nicht das durch Destillation mit Wasser erhaltene) Oel wurde von Berthelot gleichfalls untersucht. Bei der Destillation im luftleeren Raume wurde zuerst ein gegen 55° übergehendes Destillat erhalten, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und dem spec. Gewicht 0,8514 bei 15°; dann gegen 80° ein Destillat von 0,8506 spec. Gewicht bei 15°, welches etwa 3 pC. Sauerstoff enthielt; ersteres drehte in einer 100 Millimeter dicken Schichte die Polarisationsebene (für die Uebergangsfarbe) um + 56,4° (nach rechts), letzteres um + 72°,5. Beide Destillate gaben mit Chlorwasserstoff gesättigt optisch-unwirksame Verbindungen. — Aus dem Rückstande in der Retorte krystallisirte beim Erkalten eine eigenthümliche Substanz in farblosen flüchtigen Krystallen, welche erst über 100° schmolzen, in Wasser fast unlöslich (die Lösung zeigte Dichroïsmus), in heifsem Weingeist sehr wenig löslich waren (die Lösung erstarrte beim Erkalten gallertartig), und 58,0 pC. Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff und 34,5 Sauerstoff ergaben.

Als Resultat dieser Untersuchungen betrachtet Berthelot, dafs das durch denselben Baum gebildete flüchtige Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ oft ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe ist, die sich in optischer Beziehung von einander unterscheiden; und dafs das Terpentinöl selbst je nach der Baumart, durch welche es gebildet wurde, Verschiedenheiten zeigt. Er fügt noch hinzu, dafs die aus den verschiedenen Arten des flüchtigen Oels $C_{20}H_{16}$ dargestellten s. g. Terpentinölhydrate nur isomere, nicht identische Verbindungen sind, sofern sie etwas (doch nur wenig) verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigen.

Berthelot untersuchte auch noch die Einwirkung der Hitze auf das Terpentinöl *). Durch das Kochen unter gewöhnlichem Druck, so lange dasselbe auch fortgesetzt wird, werden die Eigenschaften des Terpentinöls nicht geändert (das Kochen wurde bis zu 60 Stunden lang so fortgesetzt, dafs die Dämpfe stets verdichtet wurden und die condensirte Flüssigkeit in das Destillationsgefäfs zurückflofs; ein schwacher Strom von Kohlensäure wurde anhaltend durch das kochende Terpentinöl geleitet). Erhitzt man aber das Terpentinöl in Glasröhren eingeschmolzen über 250°, so nimmt sein specifisches Gewicht zu und sein optisches Drehungsvermögen ändert sich; diese Umwandlung geht im Allgemeinen bei etwa 300° am raschesten vor sich, und zeigt sich namentlich deutlich beim englischen Terpentinöl, welches vor diesem Erhitzen die Polarisationsebene nach rechts, nach demselben nach links ablenkt. Die Umwandlung ist eine rein isomerische; sie geht in verschlossenen Gefäfsen ohne Absorption oder Entwickelung eines Gases vor sich. Der Grad der Umwandlung wächst mit der Intensität und der Dauer der Erhitzung, aber er ist unter sonst gleichen Umständen bei Anwendung der verschiedenen Oele $C_{20}H_{16}$ ein verschiedener (Citronenöl wird erst über 300° umgewandelt).

Das umgewandelte Oel absorbirt in derselben Zeit mehr Sauerstoff, als das nicht umgewandelte. Es scheint ein Gemenge polymerer Substanzen von verschiedenem, bis über 360° steigendem Siedepunkt mit einer Substanz zu seyn, welche im Siedepunkt und den chemischen Eigenschaften von dem im ursprünglichen Terpentinöl enthaltenen Kohlenwasserstoff nicht erheblich verschieden ist, aber auf die Polarisationsebene in anderer Weise einwirkt. Berthelot bezeichnet die letztere Substanz als *Isoterebenthen*. Er stellte

*) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 5.

dieses dar durch zweistündiges Erhitzen von englischem Terpentinöl auf 300°, Ueberdestilliren des unter 250° sich Verflüchtigenden und Rectificiren dieses Destillats, wobei das bei 176 bis 178° Uebergehende besonders aufgefangen wurde. Diese letztere Substanz hatte noch die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$; sie war eine leichtbewegliche, das Licht stark brechende, im Geruch an alte Citronenschalen erinnernde Substanz, vom spec. Gewicht 0,8432 bei 22°. Sie dreht die Polarisationsebene nach links, doch je nach der Dauer der Erhitzung, welche zu ihrer Darstellung angewendet worden war, etwas verschieden stark; für ein solches Präparat ergab sich $[\alpha] = -10°$. Sie bildet, wie das ursprüngliche Terpentinöl, s. g. Terpentinölhydrat und zwei krystallisirbare Chlorwasserstoffverbindungen $C_{20}H_{16}$, HCl und $C_{20}H_{16}$, 2 HCl. Sie wird durch Säuren in derselben Weise, wie das gewöhnliche Terpentinöl, modificirt. — Die nach dem Abdestilliren des Isoterebenthens zurückbleibende Flüssigkeit enthält mehrere Substanzen von verschiedenem Siedepunkt; setzt man die Destillation bis über 360° fort, so bleibt ein von Berthelot als *Metaterebenthen* bezeichneter Rückstand, dessen Menge um so beträchtlicher ist, um je länger und stärker das Terpentinöl vorher über seinen Siedepunkt erhitzt worden war. Das Metaterebenthen ist gelblich und zähflüssig, in der Kälte schwach, erwärmt stark und unangenehm riechend, von 0,913 spec. Gewicht bei 20°; obgleich es erst über 360° kocht, ist es doch ohne bemerkbare Zersetzung flüchtig; es dreht die Polarisationsebene, doch nur schwach, nach links. Es absorbirt den Sauerstoff reichlich, und erhält dabei die Consistenz des Colophoniums. Es absorbirt 17,7 pC. Chlorwasserstoffgas.

Ueber das Entstehen von Theer aus ölbildendem Gase.

Magnus *) beobachtete, dafs reines ölbildendes Gas bei dem Durchgang durch eine rothglühende Glasröhre einen Geruch nach Steinkohlentheer annimmt, und untersuchte die hierbei stattfindende Zersetzung genauer. Auch vollkommen sauerstofffreies ölbildendes Gas zeigte bei Rothglühhitze die Bildung von Theer, welcher somit nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten konnte. Wurde reines ölbildendes Gas in einer gekrümmten Glasröhre über Quecksilber abgesperrt, und der obere Theil der Röhre erhitzt, so trat bei dunkler Rothglühhitze die Bildung von Theer ein, der sich in Tropfen ansammelte. Der entstandene Theer war bald heller, bald dunkler, und hinterliefs bei der Destillation stets etwas Kohle; das rückständige Gas betrug 84,4 bis 93,6, im Mittel 89,7 Volumprocente des angewendeten ölbildenden Gases, und bestand zum gröfsten Theil aus Sumpfgas, nebst etwas unzersetztem ölbildendem Gase, den Dämpfen von Theer und auch freiem Wasserstoff, welche Bestandtheile sich in den einzelnen Versuchen in wechselnden Mengen ergaben. Wurde ölbildendes Gas der vollen Weifsglühhitze in einer Porcellanröhre ausgesetzt, so verdoppelte sich sein Volumen und der Geruch von Theer war gar nicht oder nur sehr wenig wahrnehmbar; das Gas bestand dann nach dem Erhitzen fast aus reinem Wasserstoffgas, die Kohle hatte sich an den Wänden der Porcellanröhre ausgeschieden. Nur das ölbildende Gas liefert bei Rothglühhitze einen Theer, nicht aber das Sumpfgas; dieses bleibt selbst bei der Temperatur ganz unverändert, bei welcher das schwerschmelzbarste böhmische Glas weich wird, zerfällt aber in der Weifsglühhitze auch zu Kohlenstoff und Wasserstoffgas. Die Zersetzung des ölbildenden Gases

*) Pogg. Ann. XC, 1.

durch Hitze findet hiernach in der Weise statt, dafs es sich zunächst in der Rothglühhitze zu Theer und Sumpfgas zerlegt, welche beide Zersetzungsproducte sich in der Weifsglühhitze zu Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzen.

Der aus dem ölbildenden Gas entstandene Theer, welcher indefs ein Gemenge ist und nicht immer gleich ausfällt, ergab bei der Analyse :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	94,11	92,46	93,40
Wasserstoff	6,07	6,65	6,81
	100,18	99,11	100,21,

also ziemlich nahe die Zusammensetzung des Naphthalins, welches 93,75 pC. Kohlenstoff und 6,25 Wasserstoff enthält. Der Geruch des Theers ist auch dem des Naphthalins ähnlich, und in dem Theer fanden sich auch bisweilen, besonders nach dem Verdunsten des flüchtigeren Theils, kleine weifse Krystalle von Naphthalin. Man könnte daher den Theer als eine Mischung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen betrachten, welche mit dem Naphthalin isomer sind, oder als eine Auflösung von Naphthalin in solchen isomeren Verbindungen.

Unter der Voraussetzung, dafs das ölbildende Gas nur in Naphthalin und in Sumpfgas zerfalle, drückt Magnus die Zersetzung aus durch das Schema :

$$8 \text{ Vol. ölbildendes Gas } (C_4H_4)$$
$$= 6 \text{ Vol. Sumpfgas } (C_2H_4) + 1 \text{ Vol. Naphthalindampf } (C_5H_2)$$

wonach 75 pC. von dem Volum des angewendeten ölbildenden Gases als Sumpfgas zurückbleiben sollten. Bei den oben erwähnten Versuchen war stets mehr Gas zurückgeblieben, aber es hatte sich auch nicht alles ölbildende Gas zersetzt und ein geringer Theil des Theers war zu Kohle und Wasserstoffgas zersetzt worden.

Magnus schliefst aus diesen Versuchen, dafs der bei der Fabrikation des Steinkohlengases stets auftretende Theer sich auf zwei verschiedene Weisen bildet, theils durch Zer-

setzung des bereits erzeugten ölbildenden Gases, theils gleichzeitig mit diesem unmittelbar aus der Substanz der Kohle. Denn wenn auch die Kohle nicht geeignet wäre, ölbildendes Gas zu liefern, so würde sie doch, ebenso wie die meisten vegetabilischen Stoffe, wie Holz, Cellulose, Torf, Zucker, Weinsäure und viele andere, einen Theer oder empyreumatische Oele bilden. Dieser letztere Antheil des Theers ist, da die Steinkohlen Stickstoff enthalten, auch stickstoffhaltig, und liefert das Anilin, Leucolin u. a. Der aus der Zersetzung des ölbildenden Gases entstandene Theer ist frei von Stickstoff, und liefert vorzugsweise Naphthalin.

Ueber die Darstellung der Collodiumwolle.

C. Mann*) theilt hinsichtlich der Darstellung von Collodiumwolle (Schiefsbaumwolle, welche sich in alkoholhaltigem Aether leicht und vollständig löst) die Resultate seiner Versuche mit. Seiner Ansicht nach kommt es dabei vorzüglich auf die Concentration der Schwefelsäure, die Temperatur und die Zeit bei der Darstellung und die Gegenwart einer gewissen Menge Untersalpetersäure in der Salpetersäure an.

Die mit dem Kalisalpeter zusammenzumischende Schwefelsäure darf nicht eine höchst concentrirte seyn, sondern solche vom spec. Gewicht 1,830 bis 1,835 bei 15°,5, welche die Zusammensetzung $3(SO_3, HO) + HO$ hat. Der Salpeter und die Baumwolle brauchen nicht vor der Anwendung getrocknet zu werden. Man übergiefst 20 Theile gepulverten Salpeter mit 31 Theilen Schwefelsäure, rührt um bis der Salpeter zergangen ist, trägt nach dem Erkalten der Mischung unter 50° C. 1 Theil Baumwolle in dieselbe ein und arbeitet

---

*) Petersb. Acad. Bull. XI, 209.

diese gut durch, bedeckt dann das Gefäfs mit einer Glasplatte und läfst das Ganze bei etwa 28 bis 30° ungefähr 24 Stunden lang stehen, bringt dann das Gemenge in einen Porcellanmörser und wascht es mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction aus, und entzieht dem Product endlich noch durch siedendes Wasser die letzten Spuren des anhängenden schwefelsauren Kalis. Bleibt die Baumwolle 5 bis 6 Tage bei ungefähr 30° in der Mischung liegen, so gewinnt die Collodiumwolle nur an Güte; eine 10 bis 20 Minuten lange Behandlung der Baumwolle giebt ein unvollkommeneres Präparat.

Auch mit Natronsalpeter kann Collodiumwolle dargestellt werden; man nimmt dazu Schwefelsäure von der Zusammensetzung 3 (SO_3, HO) + 2 HO oder dem spec. Gewicht 1,800 bei 15°,5. 33 Theile solcher Schwefelsäure, 17 Theile Natronsalpeter und ½ Theil Baumwolle ist ein gutes Verhältnifs. Da bei Anwendung von Natronsalpeter die Mischung indefs bald krystallisirt, ist die Anwendung von Kalisalpeter in practischer Hinsicht vorzuziehen.

Gute Collodiumwolle erhält man auch bei Anwendung von 66 Theilen einer Schwefelsäure von der Zusammensetzung 3 (SO_3, HO) + 2 HO, 20 Theilen Kalisalpeter, 2 Theilen Baumwolle, oder einer Mischung von 35 Theilen Schwefelsäure SO_3, 2 HO (spec. Gewicht 1,780) und 33 Theilen Schwefelsäure 3 (SO_3, HO) + 2 HO (diese Mischung hat das spec. Gewicht 1,790 bei 15°,5), 17 Natronsalpeter, 1 Baumwolle; bei Anwendung der letztern Vorschrift ist darauf zu sehen, dafs die Mischung der Schwefelsäure und des Natronsalpeters vor dem Eintragen der Baumwolle lange genug gestanden habe, dafs der Natronsalpeter gehörig zersetzt sey.

Ein brauchbares Verhältnifs für Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure ist: 13 Theile Schwefelsäure SO_3, 3 HO (1,632 spec. Gewicht), 12 Theile Salpetersäurehydrat

(1,512 bis 1,518 spec. Gewicht) und 1 Theil Baumwolle, wo man letztere mit der auf ungefähr 5° C. abgekühlten Säuremischung gut durcharbeitet, das Ganze dann im bedeckten Gefäfs gegen 24 Stunden lang bei 5 bis 8° stehen läfst, die Säure möglichst durch Auspressen fortschafft und das rückständige Product mit kaltem Wasser vollkommen auswascht. Auch das Verhältnifs 45 Theile Schwefelsäure von 1,750 bis 1,758 spec. Gewicht, 12 Theile Salpetersäurehydrat und 1 Theil Baumwolle giebt ein gutes Präparat.

Die Zeit zur Darstellung der Collodiumwolle läfs sich abkürzen, wenn man die Baumwolle etwa 1 Stunde lang mit der säurehaltenden Mischung bei 40 bis 50° C. behandelt; die Mischung aus 13 Th. Schwefelsäure von 1,632 spec. Gewicht und 12 Th. Salpetersäurehydrat verträgt indefs diese hohe Temperatur nicht, und die mit ihr auf diese Art bereitete Schiefsbaumwolle giebt ein Collodium, welches bei dem Verdampfen der Lösung in alkoholhaltigem Aether auf einer Glasplatte nicht ein durchsichtiges, sondern ein opalisirendes Häutchen zurückläfst. Mann schreibt diefs dem Auftreten von Untersalpetersäure zu. Bei der Behandlung der Baumwolle mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure bei 0° geht auch die Umwandlung zu Collodiumwolle vor sich, doch nur langsam und unvollkommen; die Temperatur von 5 bis 8° schien hier die günstigste zu seyn.

Die nach allen diesen Methoden dargestellte Collodiumwolle, besonders die gleich nach dem Auswaschen stark ausgeprefste und zwischen Fliefspapier von der noch anhängenden Feuchtigkeit möglichst befreite, löst sich sehr leicht in einer Mischung von 7 bis 8 Theilen gewöhnlichem reinem wasserhaltigem Aether und 1 Theil absolutem Alkohol, und die Lösung läfst sich mit ebensoviel oder noch mehr Aether verdünnen, ohne etwas auszuscheiden. Vollkommen trockene Collodiumwolle löst sich in dem Alkoholäther etwas langsam

auf; wird sie aber mit Wasser angefeuchtet und ausgeprefst, so löst sie sich leicht. In einer Mischung aus 8 Theilen wasserfreiem Aether und 1 Theil wasserfreiem Alkohol findet die Auflösung der Collodiumwolle unvollständiger oder gar nicht statt. Von Wasser oder von Alkohol ganz freier Aether wirkt auf die Collodiumwolle fast gar nicht lösend ein. Auch wasserfreier und wasserhaltiger Weingeist lösen im Allgemeinen die Collodiumwolle nicht; nur das durch 2stündige Behandlung von 1 oder 2 Theilen Baumwolle mit 13 Theilen Schwefelsäure von 1,632 spec. Gewicht und 12 Theilen Salpetersäurehydrat bei 40 bis 50° C. erhaltene Präparat löst sich in absolutem Alkohol zu einer dicken klaren Flüssigkeit, welche auf einer Glasscheibe austrocknend ein farbloses Häutchen hinterläfst.

Das für die Darstellung von Collodium geeignetste Präparat verpufft etwas langsamer und ruhiger, als die eigentliche Schiefsbaumwolle, und hinterläfst dabei nur selten einen geringen kohligen Rückstand. Es kann bei 100° getrocknet und ohne Veränderung an der Luft aufbewahrt werden.

Ueber das Laurin.

Delffs *) hat den 1824 von Bonastre in den Lorbeeren entdeckten, durch Alkohol ausziehbaren krystallinischen Bestandtheil untersucht, welchen der letztere Chemiker als Laurin bezeichnete. Zu der Darstellung desselben wendete Delffs immer die von der Hülle befreiten Cotyledonen an; er läfst es dahingestellt, ob das Laurin auch in der Hülle der Samen enthalten ist. Er kocht die entschälten und zerstofsenen Lorbeeren zwei- bis dreimal mit 85- bis 90procentigem Weingeist aus, filtrirt siedendheifs in einem heifs

*) J. pr. Chem. LVIII, 434.

gehaltenen Trichter, läfst aus dem erkalteten Filtrat in einem bedeckten Gefäfs während einiger Tage das Laurostearin sich abscheiden, und überläfst dann die von diesem getrennte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Es scheiden sich hierbei prismatische Krystalle aus, die mit Tropfen eines bald dick werdenden Oels untermischt sind; die Krystalle werden von Zeit zu Zeit herausgenommen und sogleich zwischen dünnen Schichten Fliefspapier ausgeprefst, bis das anhängende Oel gröfstentheils aufgesogen ist; mehrmaliges Umkrystallisiren giebt dann das Laurin blendend weifs. So dargestellt ist es geruch- und geschmacklos, und theilt beim Kochen mit Wasser, in welchem es unlöslich ist, diesem keinen Geschmack mit. Es löst sich ziemlich leicht schon in kaltem Weingeist. Die Krystalle scheinen gerade rhombische Prismen mit einem auf die scharfen Prismakanten aufgesetzten Doma zu seyn; die Flächen sind oft matt oder uneben. Die Analyse führte zur empirischen Formel $C_{22}H_{15}O_{3}$:

	berechnet	gefunden			
Kohlenstoff	77,20	76,46	77,05	—	77,06
Wasserstoff	8,77	8,62	8,78	8,96	9,21
Sauerstoff	14,03	—	—	—	—
	100,00.				

Verbindungen mit Metalloxyden liefsen sich nicht darstellen; die weingeistige Lösung wird weder durch essigsaures Bleioxyd noch durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Ueberhaupt verhält sich das Laurin sehr indifferent. Am meisten findet Delffs seine Eigenschaften denen des von Lenoir *) beschriebenen Lactucons analog, für welches der letztere die Formel $C_{40}H_{32}O_{3}$ aufgestellt hatte; Delffs schlägt vor, letztere in $C_{40}H_{32}O_{3}$ abzuändern, wo die Zusammensetzungsdifferenz des Lactucons und des Laurins die homologer Substanzen wäre.

*) Diese Annalen LX, 83.

Ueber einige Bitterstoffe.

Rochleder und R. Schwarz *) haben im Anschlufs an ihre in diesen Annalen LXXXVII, 186 mitgetheilten Untersuchungen weitere Forschungen über das Aesculin und das Saponin ausgeführt.

Aesculin. — Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung von Aesculin mit einer Lösung von Emulsin (aus süfsen Mandeln) vermischt an einen mäfsig warmen Ort (bei 26 bis 30° C.) hingestellt, so beginnt bald eine Trübung in der Flüssigkeit und es setzt sich am Boden des Gefäfses nach und nach eine Schichte eines weifsen pulverigen Körpers ab; die anfangs bittere Flüssigkeit verliert ihren bitteren Geschmack und wird zuletzt süfs. Der am Boden sich ausscheidende Körper ist *Aesculetin*, von welchem auch noch etwas in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Wird diese im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit heifsem Weingeist behandelt, so bleibt das Emulsin ungelöst, während Aesculetin und der neben diesem gebildete Zucker in Lösung gehen; diese beiden Substanzen werden durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser, in welchem das Aesculetin schwerlöslich ist, oder vollkommener durch Fällen der siedenden Lösung mit Bleizucker, Abfiltriren von dem Aesculetin-Bleioxyd, Entfernen des Bleis durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit zur Syrupsdicke, von einander geschieden. Der so erhaltene Zucker gährt bei Zusatz von Hefe, und reducirt die alkalische Kupferoxydlösung zu Oxydul. Der bei 100° getrocknete Zucker ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$ (gefunden 40,50 pC. Kohlenstoff und 7,38 Wasserstoff, berechnet 40,00 pC. Kohlenstoff und 6,66 Wasserstoff).

*) Wien. Acad. Ber. XI, 334.

Bei einem Versuch, die aus einer bestimmten Menge Aesculin auf diese Weise sich bildende Menge Zucker zu bestimmen, wurde letztere (bei 100° getrocknet) = 70,7 pC. vom Gewicht des angewendeten Aesculins gefunden; nach dem Schema :

$$\underset{\text{Aesculin}}{C_{42}H_{24}O_{26}} + 6\ HO = \underset{\text{Aesculetin}}{C_{18}H_6O_8} + 2\ \underset{\text{Traubenzucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

berechnen sich 74,4 pC.

Saponin. — Das ursprünglich in der *Saponaria officinalis L.* aufgefundene Saponin ist später in vielen Pflanzen nachgewiesen worden; namentlich ist es in der Wurzel von Gypsophila Struthium durch Bussy erkannt worden. Aus der letztern Wurzel stellten Rochleder und Schwarz das Saponin dar durch Auskochen mit 40grädigem Weingeist und 24stündiges Stehenlassen der siedend heifs filtrirten Lösung an einem kühlen Orte, wobei sich ein weifser Absatz von Saponin bildete, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol, dem Aether zugesetzt war, gut ausgewaschen wurde. Das so dargestellte Saponin besafs die für es angegebenen Eigenschaften, war farblos, leicht löslich in Wasser zu einer schäumenden Flüssigkeit, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Weingeist, unlöslich in Aether; der Staub desselben reizt heftig zum Niefsen. Das bei 100° getrocknete Saponin ergab die Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_{14}$:

	berechnet	gefunden		
C_{24}	52,17	52,45	52,55	52,63
H_{20}	7,24	7,30	7,03	7,48
O_{14}	40,59	40,25	40,42	39,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dafs der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, rührt nach Rochleder und Schwarz von einer geringen Verunreinigung mit schwer zu entfernenden harzartigen Körpern und von einer Spur eines Zersetzungsproductes des Saponins her.

Wird die wässerige Lösung des Saponins mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich nach einigen Augenblicken und es scheiden sich gallertartige, weifs oder schwach gelblich gefärbte Flocken aus, welche nach der Trennung von der Flüssigkeit am zweckmäfsigsten so gereinigt werden, dafs man sie in siedender Essigsäure löst, die Lösung siedend filtrirt, das Filtrat mit Wasser mischt und erkalten läfst, und die dabei sich ausscheidenden Flocken mit Wasser auswascht. Diese Substanz ergab mehrere Stunden lang bei 120 bis 125° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_4 = C_{12}H_9O_3 + HO$, 24 Stunden lang bei 100° getrocknet $C_{60}H_{46}O_{16} = 5\ C_{12}H_9O_3 + HO$.

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
C_{12}	63,16	63,35	C_{60}	67,41	67,04
H_{10}	8,77	8,57	H_{46}	8,61	8,88
O_4	28,07	28,08	O_{16}	23,98	24,08
	100,00	100,00.		100,00	100,00.

Rochleder und Schwarz halten diese Substanz nach ihren angeführten Eigenschaften, ihrer Fähigkeit sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner, in weniger concentrirter mit rother Farbe zu lösen und mit Alkalien und Erden in Wasser lösliche, bittere Verbindungen zu bilden, für identisch mit der Chinovasäure oder dem Chinovabitter.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich dieser Körper abgeschieden hatte, enthielt neben der freien zur Zersetzung des Saponins angewendeten Säure noch eine organische Substanz in Lösung. Zur Darstellung der letztern wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd oder Bleioxydhydrat versetzt, das Filtrat mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt, von dem Schwefelblei abfiltrirt und mit Thierkohle behandelt; nach dem Verdunsten blieb ein fadeschmeckender, in Wasser leicht löslicher, gelbbräunlicher Rückstand, der bei 100° getrocknet die

Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$ ergab (gefunden 41,99 pC. Kohlenstoff und 6,55 Wasserstoff, berechnet 42,10 pC. Kohlenstoff und 6,44 Wasserstoff). — Die Zersetzung des Saponins durch Säuren beim Erhitzen drücken Rochleder und Schwarz aus durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Saponin}}{C_{24}H_{20}O_{14}} = \underset{\text{Chinovasäure}}{C_{12}H_{9}O_{3}} + \underset{\text{Kohlehydrat.}}{C_{12}H_{11}O_{11}}$$

Bestimmte Verbindungen des Saponins mit Basen liefsen sich nicht darstellen. Die wässerige Saponinlösung giebt mit einfach-essigsaurem Bleioxyd einen gallertartigen Niederschlag; wird dieser abfiltrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt, so entsteht abermals ein weifser, etwas weniger gelatinöser Niederschlag, der jedoch beim Auswaschen aufquillt und gelatinös und durchscheinend wird. Mit Alkalien eingedampft wird das Saponin braun und löst sich mit brauner Farbe in Wasser. Durch die Einwirkung von Säuren auf Saponin liefs sich die Substanz nicht erhalten, welche sich nach Fremy aus dem in den Früchten der Rofskastanie enthaltenen und als Saponin betrachteten Bestandtheil durch Erwärmen mit Wasser bei Gegenwart von Säuren bildet und als Aesculinsäure bezeichnet wurde.

In der Wurzel von Gypsophila ist auch noch Zucker und Gummi enthalten, welche das Saponin verunreinigen können, namentlich z. B. wenn man letzteres so darzustellen versucht, dafs man die Wurzel mit schwachem Weingeist auskocht und den concentrirten Auszug mit wasserfreiem Weingeist versetzt. Auch die Gegenwart freier schwächerer Säuren, wie z. B. Essigsäure, ist bei der Darstellung des Saponins zu vermeiden, da es auch schon durch diese in derselben Art wie durch die stärkeren Säuren zersetzt wird und dem Saponin sich Chinovasäure beimengt.

Ueber Pinus sylvestris.

Kawalier *) hat Untersuchungen über die in den verschiedenen Theilen von Pinus sylvestris enthaltenen eigenthümlichen Bestandtheile angestellt; das Material zu den Untersuchungen stammte von 60 bis 80 Jahre alten Bäumen.

A. *Die Nadeln.*

Die zerschnittenen Nadeln wurden mit 40grädigem Weingeist ausgekocht, das weingeistige Decoct im Wasserbade der Destillation unterworfen und der Rückstand mit Wasser vermischt. Man erhält auf diese Art eine wässerige, etwas trübe Flüssigkeit und eine dunkelgrüne, klebrige, vogelleimartige Harzmasse. Der gröfste Theil des flüchtigen Oels der Nadeln geht mit dem Weingeist bei der Destillation über, und nur ein kleiner Theil desselben bleibt bei dem Harze zurück und theilt ihm seinen Geruch mit.

Das in Alkohol und Aether lösliche Harz wurde in 40grädigem Weingeist gelöst, die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Weingeist gewaschen, dann mit Weingeist zu einem dünnen Brei zerrieben und in diesen Schwefelwasserstoff eingeleitet; die Flüssigkeit wurde dann mit dem Schwefelblei erhitzt und siedendheifs von dem letzteren abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine gelblichweifse flockige Substanz aus, deren Lösung in heifsem Weingeist mit Thierkohle behandelt wurde, und die aus dieser Flüssigkeit beim Erkalten sich ausscheidende Masse wurde durch wiederholtes Lösen in heifsem Weingeist vollkommen gereinigt. Die so erhaltene Substanz, welche Kawalier als *Ceropinsäure* bezeichnet, ist weifs und leicht zerreiblich, besteht aus mikroscopischen Krystallen,

*) Wien. Acad. Ber. XI, 344.

ist bei 100° C. vollkommen flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer dem Bienenwachs ähnlich sehenden Masse. Sie ergab, im leeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, die Zusammensetzung $C_{36}H_{34}O_5$; ein Barytsalz derselben, erhalten durch Fällen einer heifsen weingeistigen Lösung der Ceropinsäure mit essigsaurem Baryt, Auswaschen des Niederschlags mit kaltem wasserhaltigem Weingeist und Trocknen im leeren Raume ergab die Zusammensetzung BaO, 2 $C_{36}H_{34}O_5$.

	berechnet	gefunden
C_{36}	74,4	74,24
H_{34}	11,7	12,17
O_5	13,9	13,59
	100,0	100,00.

	berechnet	gefunden
C_{72}	65,80	65,50
H_{68}	10,36	10,33
O_{10}	12,19	12,65
BaO	11,65	11,52
	100,00	100,00.

Die vom unreinen ceropinsauren Bleioxyd abfiltrirte weingeistige Flüssigkeit wurde mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und vom Schwefelblei abfiltrirt, welches das Chlorophyll aufnahm, so dafs die Flüssigkeit jetzt gelb erschien; bei dem Abdestilliren des Alkohols schied sich ein halbflüssiges Harz aus, welches beim Schütteln mit Kalilauge und vielem Wasser sich zu einer klaren braunen Flüssigkeit löste. Wässeriges Chlorcalcium fällte aus der letzteren einen körnigen hellgelben Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen wurde; aus der vom Niederschlag getrennten, mit dem Waschwasser vereinigten Flüssigkeit fällte Salzsäure, in geringem Ueberschufs zugesetzt, einen schwefelgelb gefärbten Niederschlag in voluminösen Flocken, welcher durch Abfiltriren, Lösen in verdünntem Kali, Behandeln dieser Lösung mit Thierkohle und Fällen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure rein und weifs erhalten wurde. Derselbe zeigte im Aeufsern viele Aehnlichkeit mit der Chinovasäure oder dem Chinovabitter und wird von Kawalier als *chinovige Säure* bezeichnet; der im Vacuum getrockneten Substanz legt letz-

terer die Formel $C_{24}H_{19}O_{5}$, dem ebenso getrockneten, durch Lösen der chinovigen Säure in Kalkwasser und Fällen der Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd bereiteten weifsen Silbersalz, das beim Erhitzen verpufft, die Formel $C_{24}H_{19}O_{5}$ + 5 AgO bei.

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
C_{24}	70,93	70,55	$C_{24}H_{19}O_{5}$	—	—
H_{19}	9,36	9,48	5 AgO	74,2	74,11
O_{5}	19,71	19,97			
	100,00	100,00.			

Die Beziehungen der chinovigen Säure, welche in den Fichtennadeln nur in sehr geringer Menge vorkommt, zur Chinovasäure erläutert Kawalier durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Chinovige Säure.}}{C_{24}H_{19}O_{5}} + O - H = C_{24}H_{18}O_{6} = \underset{\text{Chinovasäure.}}{2\,C_{12}H_{9}O_{3}}$$

Der durch Chlorcalcium aus der alkalischen Harzlösung gefällte Niederschlag, von welchem die alkalische Lösung der chinovigen Säure abfiltrirt war, löste sich grofsentheils in Aether auf; aus der filtrirten Lösung wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand mit 40grädigem Weingeist geschüttelt, wobei viel Kalk mit wenig Harz verbunden zurückblieb, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, welches den Kalk löste und ein bräunlich-gelbes weiches Harz zurückliefs. Das bei 100° getrocknete Harz zeigte die Zusammensetzung $C_{50}H_{40}O_{6}$ (gefunden 77,44 pC. Kohlenstoff und 10,63 Wasserstoff, berechnet 77,30 pC. Kohlenstoff und 10,30 Wasserstoff); Kawalier betrachtet es als ein Gemenge zweier Harze. Bei der Destillation eines pulverigen Gemenges dieses Harzes mit Kalkhydrat ging ein ätherisches Oel über, dessen erste Portion nach dem Rectificiren mit Wasser und Trocknen mittelst Chlorcalcium die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}O$, und dessen zweite Portion nach gleicher Behandlung die Zusammensetzung $C_{50}H_{40}O$ ergab :

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
C_{20}	84,90	84,92	C_{30}	86,20	85,92
H_{34}	11,32	11,62	H_{40}	11,49	11,43
O	3,78	3,46	O	2,31	2,65
	100,00	100,00.		100,00	100,00.

Aus diesen Gemengen von sauerstofffreiem und sauerstoffhaltigem Oel wurde durch Destillation über wasserfreie Phosphorsäure das erstere rein erhalten. Ein zweimal über wasserfreie Phosphorsäure destillirtes Oel ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_8$:

	berechnet	gefunden
C_{10}	88,24	88,14
H_8	11,76	11,85
	100,00	99,99.

Dasselbe Harz gab beim Auftröpfeln auf Natron-Kalk, welcher in einer Retorte auf 220° erhitzt war, ein dickflüssiges, fast farbloses Destillat, welches nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium die Zusammensetzung $C_{100}H_{84}O_4$ ergab (gefunden 81,25 pC. Kohlenstoff und 11,75 Wasserstoff, berechnet 81,10 pC. Kohlenstoff und 11,35 Wasserstoff). Der Rückstand in der Retorte gab bei Behandlung mit Wasser eine Lösung, aus welcher Salzsäure ein Harz fällte, das durch Lösen in verdünntem Kali, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und Fällen des Filtrats mit Salzsäure gereinigt wurde; es war dann in Alkohol eben so leicht löslich als in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, erweichte bei 100°, war zerrieben ein aschgraues Pulver, und ergab im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O_8$ (gefunden 72,62 pC. Kohlenstoff und 9,82 Wasserstoff, berechnet 72,82 pC. Kohlenstoff und 9,71 Wasserstoff). Der in Wasser unlösliche Theil des Rückstands in der Retorte wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch der Kalk und Spuren von Natron entfernt wurden und ein Harz sich ausschied, das sich leicht in Aether, sehr schwer in

24 *

Alkohol, fast gar nicht in alkalihaltigem Wasser löste; die braune ätherische Lösung wurde mit Thierkohle behandelt und das Filtrat hinterliefs beim Verdunsten des Aethers ein hellgelbes sprödes, bei 100° erweichendes Harz, das im leeren Raume getrocknet der Formel $C_{10}H_8O$ entsprechend zusammengesetzt war (gefunden 79,09 pC. Kohlenstoff und 10,90 Wasserstoff, berechnet 78,95 pC. Kohlenstoff und 10,52 Wasserstoff).

Die von der harzartigen Masse (S. 360) getrennte wässerige, etwas trübe Flüssigkeit liefs sich erst nach Zusatz einiger Tropfen Bleizuckerlösung klar filtriren. Das Filtrat gab mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, die davon getrennte Flüssigkeit wurde bei Siedehitze mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, und dieser Niederschlag nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann in einem Strome von Kohlensäure eingedampft, der Rückstand von Extractconsistenz mit einer Mischung von wasserfreiem Weingeist und Aether ausgezogen, und der nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel aus dieser Flüssigkeit bleibende Rückstand so oft in neuen Mengen von mit Aether vermischtem wasserfreiem Alkohol gelöst, bis er sich darin vollkommen löslich zeigte. Nach dem Verdunsten der gereinigten Lösung blieb ein licht gelbbraunes, in Alkohol, einer Mischung von Alkohol und Aether und in Wasser lösliches, in reinem Aether unlösliches, amorphes, intensiv bitteres, zu einem gelblichen Pulver zerreibbares Product zurück, dessen wässerige Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure erwärmt augenblicklich denselben Geruch, wie das Ericolin *) unter diesen Umständen, entwickelte, unter Ausscheidung eines sich äufserst leicht verharzenden ätherischen Oels. Kawalier

*) Vergl. diese Annalen LXXXIV, 368.

nennt dieses Product *Pinipikrin*, und legt der im leeren Raume getrockneten Substanz die Formel $C_{44}H_{36}O_{22}$ bei (die Analyse I. geht auf in der oben angegebenen Art dargestelltes Pinipikrin, die Analyse II. auf solches, das aus dem wässerigen Decoct der mit Weingeist erschöpften Fichtennadeln in derselben Weise durch Fällen mit neutralem und basischem essigsaurem Bleioxyd u. s. w. dargestellt worden war) :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{44}	55,46	55,61	55,29
H_{36}	7,56	7,60	7,42
O_{22}	36,98	36,79	37,29
	100,00	100,00	100,00.

Das im leeren Raume getrocknete Pinipikrin wird bei 55° C. weich, bei 80° dickflüssig, bei 100° vollkommen flüssig und durchsichtig; nach dem Erkalten erstarrt es zu einer bräunlichgelben, spröden, leicht pulverisirbaren Masse; das Pulver ist lebhaft gelb und zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an.

Das bei dem Erwärmen einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Pinipikrin mit dem Wasser übergehende, den Sauerstoff der Luft rasch absorbirende Oel war frisch dargestellt kaum gelblich gefärbt, wurde aber beim Stehen über Chlorcalcium in einer halbgefüllten Glasröhre dunkelbraun; Kawalier giebt ihm die Formel $C_{60}H_{48}O_{16}$ $= 3\ C_{20}H_{16}O_4 + 4\ O$ (gefunden 73,66 pC. Kohlenstoff und 9,66 Wasserstoff, berechnet 73,77 pC. Kohlenstoff und 9,84 Wasserstoff), indem er das ursprüngliche Oel als $C_{20}H_{16}O_4$ betrachtet. Das aus dem Rückstand im Destillationsgefäfse durch Filtriren abgeschiedene Harz wurde in Weingeist gelöst, und aus der concentrirten Lösung durch Zusatz von Wasser und weiteres Eindampfen ausgeschieden; es war dunkelschwarzbraun und spröde und gab ein rothbraunes,

bei 100° klebendes Pulver; dem bei 100° getrockneten Harz giebt Kawalier die Formel $C_{20}H_{18}O_7$ (gefunden 70,45 pC. Kohlenstoff und 7,11 Wasserstoff, berechnet 70,86 pC. Kohlenstoff und 7,09 Wasserstoff), und versucht diese durch die Gleichung $3\ C_{20}H_{16}O_2 - 12\ H + 8\ O = 2\ C_{30}H_{18}O_7$ zu deuten. Die vom Harz abfiltrirte schwefelsäurehaltige Flüssigkeit gab nach Wegschaffen der Schwefelsäure mittelst kohlensauren Bleioxyds und des sich lösenden Bleis mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats einen süfsen, nicht krystallisirbaren Zucker, der bei 100° erweichte und so getrocknet (nach Abzug von etwas Asche) die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$ ergab (gefunden 39,06 pC. Kohlenstoff und 6,62 Wasserstoff, berechnet 40,00 Kohlenstoff und 6,67 Wasserstoff). — Für die Zersetzung des Pinipikrins durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme giebt Kawalier die Gleichung:

$$\underset{\text{Pinipikrin}}{C_{44}H_{36}O_{22}} + 4\ HO = 2\ \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + \underset{\text{Ericinol.}}{C_{20}H_{16}O_2}$$

Bei der Darstellung des Pinipikrins (S. 364) blieb bei der Behandlung mit einer Mischung von Alkohol und Aether ein in dieser Flüssigkeit unlöslicher Rückstand. Bei dem Behandeln dieses Rückstands mit starkem Weingeist wurde derselbe in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt. Der lösliche Theil erwies sich als Zucker, welcher sich in Krystallen abschied und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$ ergab (gefunden 42,30 pC. Kohlenstoff und 6,73 Wasserstoff, berechnet 42,10 pC. Kohlenstoff und 6,43 Wasserstoff); von dieser Zuckerart enthalten die Fichtennadeln eine grofse Menge. Der unlösliche Theil, welcher nur wenig betrug, schien unreine Citronsäure, an verschiedene Erden gebunden, zu seyn, wie Kawalier aus der Untersuchung zweier Bleisalze von verschiedenen Darstellungen schliefst, die durch Fällen der wässerigen Lösung jener

Substanz mittelst Bleizuckerlösung erhalten und I. im leeren Raume, II. bei 100° getrocknet wurden; I. enthielt 70,0 und II. 73,0 pC. Bleioxyd, und nach Abzug desselben ergab die darin enthaltene organische Substanz die Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{12}	39,34	39,19	40,83
H_7	3,82	4,64	4,26
O_{13}	56,84	56,17	54,91
	100,00	100,00	100,00,

welche Kawalier durch die Gleichung $C_{12}H_7O_{13} = C_{12}H_5O_{11} + 2\ HO$ auf Citronsäure oder eine damit gleich zusammengesetzte Säure zu beziehen sucht. Durch Zersetzen dieser Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten des sauren Filtrats im leeren Raume wurde ein amorpher, in Wasser und Weingeist löslicher, auf Eisenoxydsalze nicht reagirender Rückstand erhalten.

Der Niederschlag, welchen Bleizuckerlösung in der von der harzartigen Masse getrennten wässerigen Flüssigkeit hervorgebracht hatte (S. 364), wurde nach dem Auswaschen mit Wasser mit Essigsäure übergossen, die mit dem 8fachen Volum Wasser verdünnt war. Der gröfste Theil des Niederschlags löste sich auf; die gelbe Lösung wurde vom Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Den hierbei entstehenden gelben, mit Wasser ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlag betrachtet Kawalier als $C_{28}H_{12}O_{15} + 3\ PbO$, und die darin enthaltene organische Substanz $C_{28}H_{12}H_{15}$ als $2\ C_{14}H_6O_7 + HO$; die aus solchem Bleisalz durch Anrühren mit Wasser, Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats dargestellte Substanz, ein nach dem Zerreiben graues, ins Bräunliche ziehendes Pulver, betrachtet er nach dem Trocknen bei 100° als $C_{14}H_8O_9 = C_{14}H_6O_7 + 2\ HO$.

	berechnet	gefunden
C_{28}	26,43	26,11
H_{13}	2,05	2,08
O_{15}	18,86	18,48
3 PbO	52,66	53,33
	100,00	100,00.

	berechnet	gefunden
C_{14}	51,22	51,24
H_8	4,87	4,98
O_9	43,91	43,78
	100,00	100,00.

Diese Substanz bezeichnet Kawalier als *Oxypinotannsäure*. Sie ist geruchlos, schmeckt stark zusammenziehend, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt, durch Bleizuckerlösung citrongelb, durch dreibasisch-essigsaures Bleioxyd isabellfarben gefällt; schwefelsaures Kupferoxyd giebt auf Zusatz von etwas Ammoniak einen dunkel-grünbraunen Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löslich ist; salpetersaures Silberoxyd giebt keine Fällung, aber nach Zusatz von etwas Ammoniak entsteht braunrothe Färbung und beim Erwärmen scheidet sich metallisches Silber aus; Barytwasser bringt gelbe Färbung und beim Erhitzen einen flockigen rothbraunen Niederschlag hervor. Die Lösung der Oxypinotannsäure fällt nicht den Leim, erhält mit Salzsäure gekocht einen Stich ins Carminrothe und wird trüb, wird nach dem Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls roth und auf Zusatz von Wasser scheiden sich dann Flocken aus. Die wässerige Lösung der Säure wird auf Zusatz von Ammoniak intensiv gelb und die Flüssigkeit nimmt an der Luft unter dunkelbrauner Färbung rasch Sauerstoff auf.

Die von dem oxypinotannsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde siedendheifs mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt, wie schon S. 364 erwähnt wurde; die im letzteren Niederschlag enthaltene Säure bezeichnete Kawalier als *Pinitannsäure*. Zur Darstellung der letztern wurde das ausgewaschene chrom-

gelbe Bleisalz in Wasser zertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erwärmt und das Filtrat in einem Strom von Kohlensäure zur Trockne gebracht. Für die freie (wie getrocknete?) Pinitannsäure nimmt Kawalier die Formel $C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_6O_6 + 2\ HO$ an, für die in einem nach der eben angegebenen Weise dargestellten und im leeren Raume getrockneten Bleisalz (welches 54 pC. Bleioxyd enthielt) enthaltene organische Substanz die Zusammensetzung $C_{56}H_{33}O_{33} = 4\,(C_{14}H_8O_6,\ 2\ HO) + HO$:

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
C_{14}	53,84	53,51	C_{56}	53,08	53,11
H_8	5,12	5,42	H_{33}	5,21	5,42
O_8	41,04	41,07	O_{33}	41,71	41,47
	100,00	100,00.		100,00	100,00.

Die Pinitannsäure ist getrocknet und zerrieben ein schwach röthliches, gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Sie wird bei 100° weich und klebrig, bei 130° bläht sie sich auf, zwischen 160 und 200° geht eine schwachsaure wässerige Flüssigkeit über, bei 240° hört das Aufblähen auf und die Säure ist dann fest; bei stärkerem Erhitzen geht ein dickes, braunes, theerartig riechendes Liquidum über, welches bei der Destillation mit Wasser ein brenzlich riechendes flüchtiges Oel giebt und eine pechähnliche Masse zurückläfst. Die gelbe wässerige Lösung der Pinitannsäure schmeckt schwach bitterlich, zusammenziehend; mit etwas Zinnchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt färbt sie mit Alaun oder Zinnsalz gebeizte Schafwollenzeuge dauerhaft und schön chromgelb bis citrongelb. Die wässerige Lösung der Pinitannsäure fällt weder Leim noch Brechweinstein, wird durch Barytwasser weder in der Kälte noch beim Kochen gefällt, durch Zusatz von Ammoniak nicht verändert, aber die ammoniakhaltige Flüssigkeit färbt sich beim Stehen an der Luft unter Sauerstoffabsorption rothbraun; sie wird durch

Eisenchlorid dunkel-rothbraun gefärbt, giebt mit Bleizucker einen schon in sehr wenig freier Essigsäure löslichen gelben Niederschlag, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd in der Kälte einen citrongelben, bei Siedehitze einen feurig-chromgelben Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupferoxyd nach Zusatz von etwas Ammoniak einen graugrünen, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd nach Zusatz von wenig Ammoniak eine graue Fällung, die sich sehr leicht unter Ausscheidung von Silber zersetzt. Concentrirte Lösungen der Pinitannsäure geben mit Zinnchlorid keinen, sehr verdünnte einen blafsgelben, Chlor enthaltenden Niederschlag. Mit Salzsäure versetzt und erhitzt trübt sich die wässerige Lösung der Säure sogleich. Die concentrirte wässerige Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure rothbraun, und Wasser fällt dann, je nach der eingetretenen Temperaturerhöhung, ziegelrothe bis braunrothe Flocken (war Temperaturerhöhung vermieden worden, so fällt Wasser die Säure unverändert in gelben Flocken); ein solches dunkel-rothbraunes Product ergab mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{42}H_{20}O_{20}$ (gefunden 58,22 pC. Kohlenstoff und 4,65 Wasserstoff, berechnet 58,33 pC. Kohlenstoff und 4,63 Wasserstoff), welche Kawalier durch $C_{14}H_{6}O_{8}$ + 2 $C_{14}H_{6}O_{6}$ ausdrückt und durch Austreten von Wasser aus der Pinitannsäure erklärt.

Durch Auskochen der mit Weingeist erschöpften Fichtennadeln mit Wasser, dem eine kleine Menge Aetzkali zugesetzt war, wurde ein schmutzig-grünlichbraunes Decoct erhalten, aus welchem Salzsäure voluminöse Flocken eines rothbraunen gelatinösen Körpers fällte. Diese wurden durch Auskochen mit Alkohol von etwas Harz befreit, dann in mit wenig Kali versetztem Wasser gelöst, und nach Beimischung von Alkohol abermals durch Salzsäure gefällt, dann mit Alko-

hol gewaschen und bei 100° getrocknet. Diese Substanz war nach dem Zerreiben ein röthlich-braunes Pulver, fast in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme alkalischer Flüssigkeiten, unlöslich, und ergab (nach Abzug von etwas Asche) die Zusammensetzung $C_8H_5O_5$ oder $C_{16}H_{10}O_{10}$ (gefunden 51,00 pC. Kohlenstoff und 5,46 Wasserstoff, berechnet 51,05 pC. Kohlenstoff und 5,37 Wasserstoff).

B. *Die Rinde des Stammes.*

Die Rinde des oberen Theils der Stämme, von Borke gereinigt, wurde zerschnitten und in einem Verdrängungsapparate mit warmem Aether ausgezogen; der grüngefärbte Auszug erstarrte nach dem Abdestilliren des gröfseren Theils des Aethers zu einer salbenartigen Masse. Die Lösung dieser Masse in siedendem Alkohol gab nach Behandlung mit Thierkohle und siedendheifsem Filtriren beim Erkalten weifse Flocken, die ein schwach gelbliches Pulver und nach dem Schmelzen eine dem Bienenwachs ähnliche Masse gaben. Denselben Körper erhielt Kawalier durch Auskochen der Rinde mit 40grädigem Weingeist, aus welchem Decoct er sich beim Erkalten in gelblichen, durch Thierkohle zu entfärbenden Flocken ausschied. Für die Zusammensetzung dieses Körpers (nach dem Trocknen im leeren Raume) fand Kawalier $C_{26}H_{22}O_3$ (gefunden 75,55 pC. Kohlenstoff und 11,32 Wasserstoff, berechnet 75,00 pC. Kohlenstoff und 11,11 Wasserstoff), glaubt jedoch, dafs er mit einer an Kohlenstoff reicheren und an Wasserstoff ärmeren Substanz verunreinigte Ceropinsäure (S. 360) sey.

Die Rinde wurde mit 40grädigem Weingeist ausgekocht, die eingedampfte und erkaltete Lösung von dem ausgeschiedenen wachsartigen Körper abfiltrirt, aus dem Filtrat der Weingeist gröfstentheils verdunstet und der Rückstand mit Wasser vermischt; es bildete sich eine trübe Flüssigkeit, die

mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag gab. Dieser wurde nach dem Auswaschen mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, worin er sich gröfstentheils löste, unter Hinterlassung eines dunkelgefärbten, klebrigen Rückstands. Die filtrirte Lösung wurde mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die warm vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit in einem Strome von Kohlensäure zur Trockne gebracht. Dem zerriebenen und im leeren Raume getrockneten Rückstand giebt Kawalier die Formel $C_{32}H_{19}O_{23} = 2 C_{16}H_{9}O_{11} + HO$ (gefunden 48,57 pC. Kohlenstoff und 4,93 Wasserstoff, berechnet 48,60 pC. Kohlenstoff und 4,81 Wasserstoff) und bezeichnet ihn als *Pinicortannsäure*. Dieselbe ist im trocknen Zustande rothbraun, löst sich nach dem Trocknen sehr schwer im Wasser; ihre wässerige Lösung färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Fein zerrieben und mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht wird die Pinicortannsäure zu einem lebhaft rothen Pulver, das im leeren Raume getrocknet nach Kawalier die Zusammensetzung $C_{48}H_{25}O_{31} = C_{16}H_{9}O_{11} + 2 C_{16}H_{8}O_{10}$ hat (gefunden 51,56 pC. Kohlenstoff und 4,47 Wasserstoff, berechnet 51,34 pC. Kohlenstoff und 4,45 Wasserstoff) und durch Austreten von Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser aus der Pinicortannsäure entstanden ist.

Der dunkelgefärbte klebrige Rückstand, welcher bei der Behandlung des aus dem weingeistigen Auszug des Rinde durch Bleizuckerlösung gefällten Niederschlags mit verdünnter Essigsäure ungelöst blieb, war rothbraun; er wurde mit starkem Weingeist erhitzt, die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand noch einmal in Weingeist gelöst, die Lösung von einigen Flocken getrennt und zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine schwarzbraune klebrige Masse, die sich in ammoniakhaltigem Wasser bis auf

geringe Mengen löste; die filtrirte Lösung gab mit Chlorbarium einen rothen Niederschlag, welchem (nach dem Trocknen im leeren Raume) Kawalier die Zusammensetzung $3\ C_{24}H_{10}O_5 + 4\ BaO$ beilegt (gefunden 47,45 pC. Kohlenstoff, 6,45 Wasserstoff, 32,92 Baryt; berechnet 47,20 pC. Kohlenstoff, 6,23 Wasserstoff, 33,45 Baryt). Kawalier bezeichnet dieses, von ihm als isomer mit der chinovigen Säure betrachtete Harz als *Pinicorretin*.

Nachdem durch Bleizuckerlösung aus dem von Wachs befreiten weingeistigen Auszug der Rinde das Pinicorretin und die Pinicortannsäure ausgefällt worden waren, brachte in der davon abfiltrirten Flüssigkeit basisch-essigsaures Bleioxyd einen schmutzig-gelben Niederschlag hervor. Nach Kawalier ist dieses Bleisalz, im leeren Raume getrocknet, $C_{48}H_{23}O_{23} + 3\ PbO = 3\ PbO + 3\ C_{16}H_7O_7,\ 2\ HO$. Die durch Schwefelwasserstoff aus dem mit Wasser angerührten Bleisalz abgeschiedene, durch Verdunsten der heifs filtrirten Flüssigkeit in einem Strom von Kohlensäure erhaltene Säure betrachtet er, nach dem Trocknen im leeren Raume, als $C_{32}H_{17}O_{17} = 2\ C_{16}H_7O_7 + 3\ HO$.

	berechnet	gefunden
C_{48}	34,69	34,17
H_{23}	2,77	2,86
O_{23}	22,17	21,99
3 PbO	40,37	40,98
	100,00	100,00.

	berechnet	gefunden
C_{32}	55,65	55,45
H_{17}	4,92	5,30
O_{17}	39,43	39,25
	100,00	100,00.

Kawalier bezeichnet diese Säure als *Cortepinitannsäure*; dieselbe giebt getrocknet ein lebhaft rothes Pulver, ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün.

Die vom cortepinitannsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit war beinahe farblos; sie wurde mittelst Schwefelwasserstoff von Blei befreit und im Wasserbade verdunstet. Der honigdicke Rückstand wurde mit einer Mischung von wasser-

freiem Alkohol und Aether behandelt, in welchem sich etwas Pinipikrin (vergl. S. 365) auflöste. Der ungelöste Theil war Zucker, der wegen einer kleinen Menge nicht zu entfernender Verunreinigung sehr schwierig krystallisirte und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$ ergab (gefunden 39,68 pC. Kohlenstoff und 6,92 Wasserstoff, berechnet 40,00 pC. Kohlenstoff und 6,67 Wasserstoff).

Die mit Weingeist erschöpfte Rinde gab mit Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt war, ein rothbraunes Decoct; aus dem filtrirten Decoct fällte Salzsäure einen rothen gelatinösen Niederschlag in grofsen Flocken. Dieser wurde wiederholt mit 40grädigem Weingeist ausgekocht. Bei 100° getrocknet hat derselbe nach Kawalier (nach Abzug von etwas Asche) die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_{12}$, und der durch Fällen der Lösung dieser Gallerte in ammoniakalischem Wasser mittelst Chlorbarium erhaltene flockige Niederschlag (ebenso getrocknet) die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_{14}$, BaO.

	berechnet	gefunden
C_{16}	47,52	47,39
H_{10}	4,95	5,09
O_{12}	47,53	47,52
	100,00	100,00.

	berechnet	gefunden
C_{16}	32,37	31,93
H_{12}	4,04	3,97
O_{14}	37,78	37,61
BaO	25,81	26,49
	100,00	100,00.

C. *Die Borke des Stammes.*

Die Borke wurde mechanisch möglichst gereinigt und zu grobem Pulver zerstofsen. Dieses Pulver wurde mit 40-grädigem Weingeist ausgekocht; beim Erkalten des siedendheifs filtrirten Decoctes schieden sich voluminöse Flocken aus, und die davon getrennte Flüssigkeit erstarrte nach dem Abdestilliren des gröfsten Theils des Weingeistes beim Erkalten zu einer salbenartigen Masse desselben Körpers. Letzterer wurde nach dem Auspressen durch Mischen der siedenden wein-

geistigen Lösung mit siedender weingeistiger Bleizuckerlösung, heifs Filtriren, Einleiten von Schwefelwasserstoff in das erkaltete Filtrat (in welchem sich weifse Flocken ausgeschieden hatten), Erhitzen mit dem Schwefelblei, heifs Filtriren und Erkaltenlassen oder Verdunsten des Filtrats rein erhalten. So dargestellt ist dieser Körper rein weifs, schmelzbar und zu einer Masse vom Aussehen des Bienenwachses erstarrend. Im leeren Raume getrocknet ist derselbe nach Kawalier isomer mit der Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ (gefunden 75,07 pC. Kohlenstoff und 12,60 Wasserstoff, berechnet 75,00 pC. Kohlenstoff und 12,50 Wasserstoff).

Die von diesem Wachs durch Filtriren und Pressen getrennte Flüssigkeit wurde mit Wasser vermischt und mit Bleizuckerlösung versetzt, wo ein röthlich-brauner Niederschlag entstand, der bei Behandlung mit verdünnter Essigsäure sich gröfstentheils löste. Die filtrirte rothe Lösung wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, der braunrothe Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die warm vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit in einem Strom von Kohlensäure zur Trockne gebracht. Der Rückstand ergab nach dem Trocknen im leeren Raume die Zusammensetzung $C_{64}H_{33}O_{38} = 4\ C_{16}H_7O_7 + 5\ HO$:

	berechnet	gefunden	
C_{64}	56,38	56,23	56,01
H_{33}	4,85	4,72	4,80
O_{38}	38,77	39,05	39,19
	100,00	100,00	100,00,

und wird von Kawalier als Cortepinitannsäure (S. 373) betrachtet, die mit einer kleinen Menge eines dunkelgefärbten Oxydationsproductes dieser Säure verunreinigt gewesen sey.

Die Flüssigkeit, aus welcher durch Bleizuckerlösung diese Säure gefällt worden war, gab mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen schmutzig-gelben, beim Kochen rothwerdenden

Niederschlag, welcher im leeren Raume getrocknet 54,9 pC. Bleioxyd enthielt, während die damit verbundene Substanz der Formel $C_{16}H_8O_8$ entsprechend zusammengesetzt war (gefunden nach Abzug des Bleioxyds 54,61 pC. Kohlenstoff und 5,18 Wasserstoff, berechnet 54,24 pC. Kohlenstoff und 5,08 Wasserstoff). Die aus diesem Bleisalz durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; bei dem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung an der Luft nimmt die Säure Sauerstoff auf, ohne ihr Ansehen wesentlich zu verändern.

In dem weingeistigen Decocte der Borke ist aufserdem noch etwas Pinipikrin enthalten, jedoch kein Zucker.

Die mit Weingeist erschöpfte Borke wurde mit Wasser ausgekocht, dem eine kleine Menge Aetzkali zugesetzt war; die so erhaltene dunkelrothe Flüssigkeit gab auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen rothbraunen Niederschlag, welcher mit Wasser gekocht eine gummischleimähnliche Flüssigkeit lieferte, aus der sich bei Zusatz von etwas freier Säure die Flocken sogleich wieder ausschieden. Diese gallertartige Substanz wurde mit Wasser ausgewaschen, mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen und mit Alkohol ausgekocht, dann in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt, und die Flocken mit Weingeist ausgewaschen. Die so gereinigte Gallerte besafs alle Eigenschaften der Gallerte der Nadeln (S. 370 f.) und auch (bei 100° getrocknet und nach Abzug von etwas Asche) die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_{10}$ (gefunden 51,18 pC. Kohlenstoff und 5,39 Wasserstoff, berechnet 51,05 pC. Kohlenstoff und 5,37 Wasserstoff). Die vereinigte ätherische und alkoholische Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbad einen Rückstand, der durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wurde, nicht constante Zusammensetzung ergab und von Kawalier als durch Sauerstoffaufnahme veränderte Gerbsäure betrachtet wird.

D. *Das Holz des Stammes.*

Das Holz des Stammes, von welchem die Borke und die Rinde entfernt und der äufserste Theil abgenommen worden war, gab fein zertheilt mit Weingeist ein Decoct, in welchem das Harz und etwas ätherisches Oel enthalten waren. Das mit Weingeist erschöpfte Holz wurde mit Kali - haltigem Wasser ausgekocht, wobei sich noch etwas Harz und gallertartige Substanz auflösten. Weder der weingeistige noch der alkalische Auszug enthielten Pinipikrin oder Zucker oder Gerbsäuren.

Ueber eine krystallisirbare organische Substanz aus dem Blute.

Funke *) hatte beobachtet, dafs aus Blut eine krystallisirbare, einen eiweifsartigen Stoff enthaltende Substanz erhalten werden kann, wenn das Blut zur Zerstörung der Blutkörperchen mit etwas Wasser versetzt und dann unter dem Mikroscop auf einer Glasplatte mit einem Deckblättchen bedeckt gelassen wird. Diese krystallisirbare Substanz ist der Gegenstand fortgesetzter Untersuchungen von Lehmann gewesen.

Lehmann erhielt nach einer ersten Mittheilung **) diese Substanz in gröfseren Krystallen, indem er mit Wasser und Aether gemischtes Blut in einen Cylinder brachte, welcher am einen Ende mit Schweinsblase, am andern mit einem Caoutchoucblättchen verschlossen war, durch letzteres wässerigen Weingeist zutreten

*) Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rationelle Medicin, neue Folge, II, 199, 288.

**) Berichte der Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, 1852, I, 23.

liefs, bis das Blut sich zu trüben anfing, und dann bei 15 bis 20° Wasser durch die Blase, Weingeist durch das Caoutchouc abdunsten liefs, wo sich schöne Krystalle (bei Meerschweinchenblut bis zu ½ Linien Durchmesser) bildeten, die sich auch durch Lösen in Wasser von 40 bis 50° und Filtriren der Lösung bei dieser Temperatur, doch schwierig, umkrystallisiren liefsen. Die Krystalle verwitterten schnell an der Luft; ihre Lösung gerann bei 62 bis 69° und wurde nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Weingeist, Mineralsäuren und alle andern Reagentien, welche s. g. Proteïnsubstanzen sonst präcipitiren, coagulirt. Lehmann betrachtete damals diese Krystalle als aus eiweifsartigem Stoff und unorganischer Substanz bestehend, der Verbindung von Chlornatrium und Traubenzucker analog.

In einer weiteren Mittheilung *) hob Lehmann zunächst hervor, dafs die Verdunstung der Flüssigkeit ohne allen Einflufs auf die Bildung dieser Krystalle ist, und dafs im Gegentheil die Verdünnung des Blutes mit Wasser ein nicht unwichtiges Mittel zur Herbeiführung der Krystallisation ist. Denen entgegen, welche die Krystalle im Wesentlichen für unorganische Salze hielten, machte Lehmann auf die verhältnifsmäfsig grofse Menge aufmerksam, in welcher die krystallisirbare Substanz aus Blut erhalten werden kann; er erhielt aus Meerschweinchenblut unter verschiedenen Umständen von 1,6 bis zu 7,0 pC. steigende Mengen dieser Substanz.

Die aus dem Blut der Carotiden und Jugularvenen von Meerschweinchen erhaltenen Krystalle zeigten aufser der am häufigsten vorkommenden Tetraëderform manchmal auch Octaëder und andere Formen des regulären Systems. Ihre Farbe war zuweilen etwas dunkler, zuweilen etwas heller roth; selten waren sie fast farblos; längere Zeit unter Wasser

*) Berichte d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, II, 79.

bei Luftabschlufs aufbewahrt pflegten sie eine violette Färbung anzunehmen. An Aether und Alkohol gaben die Krystalle sehr wenig (nicht ganz 2 pC.) ab. In Wasser waren sie sehr schwer löslich; 100 gesättigte Lösung hinterliefsen 0,155 bis 0,184 festen Rückstand. Durch Alkohol wurden die Krystalle unlöslich in Wasser, meistens mit ziemlicher Beibehaltung ihrer Form; fast ebenso verhielten sie sich nach allmäligem Erhitzen auf 100°.

Die Substanz der Krystalle erwies sich aufserordentlich leicht zersetzbar, sowohl wenn sie aufgelöst als wenn sie unter Wasser bei Zutritt der Luft aufbewahrt wurden. Bei 24- bis 48stündigem Stehen des frisch bereitet hellziegelrothen Krystallsediments an der Luft bei mittlerer Temperatur wurde es allmälig kirschroth, schmutzig-blauroth und fast schwarz, worauf es zu zerfliefsen und in der überstehenden Flüssigkeit mit dunkelbraunrother Farbe sich aufzulösen anfing. Waren die Krystalle jedoch nicht mehr mit anderen Blutbestandtheilen gemengt und bestand die darüber stehende Flüssigkeit nur aus Lösung reiner Krystalle, so blieben sie unter Wasser oft 8 Tage lang und bei Luftabschlufs noch länger unverändert. Auch in Lösung zersetzte sich die Substanz der Krystalle weit langsamer bei Abwesenheit der anderen Blutbestandtheile; die Zersetzung beginnt hier stets von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, und wird durch dunkelrothe Färbung der ursprünglich pfirsichblüthfarbenen Lösung angezeigt.

Ueber das chemische Verhalten der krystallisirbaren Substanz theilte Lehmann Folgendes mit. Die wässerige Lösung der reinen Krystalle, welche keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigt, ist in der Hitze gerinnbar; bei 62° beginnt sie zu opalisiren, bei 63°,5 wird die Coagulation vollendet; das Coagulum ist schwer zu filtriren. Durch Aether wird die wässerige Lösung nicht coagulirt, mit einem gleichen

Volum wasserfreien Alkohols versetzt nur opalisirend. Durch kalte concentrirte Salpetersäure werden die Krystalle dunkel, fast schwarz gefärbt, und lösen sich beim Erwärmen ziemlich leicht zu einer gelben Flüssigkeit auf; die wässerige Lösung der Krystalle giebt mit Salpetersäure eine sehr bedeutende weifse Fällung. Salzsäure und Schwefelsäure bewirken, gleich der Essigsäure, in der wässerigen Lösung keine Trübung, verwandeln aber ihre Pfirsichblüthfarbe in blasses Braungelb; die trockenen Krystalle werden von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure nicht gelöst, sondern zu einer schwärzlichen klebrigen Masse vereinigt. In Essigsäure löst sich der krystallisirbare Stoff ziemlich leicht mit gelber Farbe, und wird aus dieser Lösung durch gelbes und durch rothes Blutlaugensalz in Flocken gefällt; bei Neutralisation der essigsauren Lösung scheidet sich ein schmutzigblafsgelber Niederschlag aus. Aetzkali verwandelt die lichtrothe Farbe der Lösung der Krystalle in ein schmutziges Gelb; die Krystalle selbst sind in concentrirter Kalilauge unlöslich, lösen sich aber leicht in Aetzammoniak zu einer pfirsichblüthfarbenen Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure das Gelöste in Flocken fällt. Chlorgas entfärbt die Lösung der Krystalle fast augenblicklich und präcipitirt weifse Flocken. Salmiak, gelbes und rothes Blutlaugensalz, Chlorcalcium und einfach-essigsaures Bleioxyd verändern die Lösung der Krystalle nicht; basisch-essigsaures Bleioxyd macht sie opalisiren und auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich schmutzig-weifse Flocken aus; salpetersaures Silberoxyd bewirkt eine schwache Opalescenz; Quecksilberchlorid giebt nur im Ueberschusse zugesetzt einen weifslichen Niederschlag; schwefelsaures Kupferoxyd scheidet erst nach einiger Zeit einen blafsgrünlichen Niederschlag aus; salpetersaures Quecksilberoxydul so wie zweifach-chromsaures Kali bewirken erhebliche weifse

Niederschläge; das Millon'sche Reagens giebt die bei Proteïnkörpern gewöhnliche Reaction.

Bei dem Erhitzen der Krystalle auf 160 bis 170° beginnen diese sich zu zersetzen, unter Entwicklung eines hornartigen Geruchs, der sich jedoch hier schwächer zeigt als bei den andern eiweifsartigen Stoffen; es findet starkes Aufblähen und bei stärkerem Erhitzen Entwicklung entzündlicher und mit heller Flamme brennender Dämpfe statt.

Da die Krystalle nicht luftbeständig sind, liefs sich der Gehalt an Krystallwasser nicht genau bestimmen; er wurde zwischen 15 und 19,9 pC. variirend gefunden. Die vollkommen ausgetrockneten Krystalle zogen an mäfsig feuchter Luft bei etwa 15° 11,1 bis 11,3 pC. Wasser an.

In den getrockneten Krystallen wurde der Gehalt an Asche zwischen 0,8 bis 1,3 pC. wechselnd gefunden; die Asche enthielt zuweilen 45 pC. Eisenoxyd neben phosphorsauren Salzen; der lösliche Theil derselben reagirte neutral und enthielt weder kohlensaure Alkalien noch Chlornatrium oder Chlorkalium.

In einer dritten Mittheilung *) macht Lehmann folgende Angaben über die Resultate der weiteren Untersuchungen, welche er über diese, jetzt von ihm als *Hämatokrystallin* bezeichnete Substanz angestellt hat.

Er überzeugte sich, dafs weder die Abwesenheit von Fibrin noch die Anwesenheit von Serum zur Bildung der Krystalle nothwendig ist. Wenn man z. B. fein geschnittenen Blutkuchen von Meerschweinchen oder Katzen, Hunden u. a. drei- oder viermal mit einem gleichen Volum Wasser anrührt und auswascht, so kann man selbst aus den letzten Auswaschflüssigkeiten, die gewifs nur Spuren von Serumbestandtheilen enthalten, nach dem unten zu beschreibenden Ver-

*) Berichte d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig f. 1853, II, 101.

fahren die schönsten und reinsten Krystalle erhalten; aus dem Serum selbst waren aber auf keine Weise denen des Hämatokrystallins ähnliche Krystalle zu erhalten. Dafs die Gegenwart von Fibrin der Ausscheidung von Hämatokrystallin eher förderlich als hinderlich ist, geht z. B. daraus hervor, dafs, wenn man zerschnittenen oder zu einem feinen Brei zerquetschten Blutkuchen von Menschen, Hunden, Meerschweinchen, Igeln u. a. wiederholt mit Wasser auswascht und dann an der Luft am Lichte einige Zeit liegen läfst, der vorher dunkelblaurothe Rückstand sich allmälig hellzinnoberroth färbt und unter dem Mikroscop die schönsten Krystalle zeigt.

Hinsichtlich der Ausscheidung des Hämatokrystallins bestätigte es sich, dafs diese nicht auf einer Verdunstung des Lösungsmittels beruht; und der Umstand, dafs diese Ausscheidung an der Luft stattfindet, veranlafste Lehmann zu untersuchen, ob der Sauerstoff oder die Kohlensäure der Luft hier von Einflufs sey. Die Behandlung des Bluts mit Sauerstoffgas gab nur wenige Krystalle, aber als in so behandeltes Blut Kohlensäure eingeleitet wurde, trübte sich die Flüssigkeit bald von ausgeschiedenen Kryställchen des Hämatokrystallins. Alleinige Anwendung von Kohlensäure, ohne vorgängige von Sauerstoff, war von nur sehr geringem Einflufs auf die Bildung der Krystalle. Von wesentlichem Einflufs erwies sich aber noch die Einwirkung des Lichts, sofern aus demselben Blut bei Abschlufs des Lichtes weniger, bei directer Einwirkung des Sonnenlichts aber am meisten Hämatokrystallin erhalten wurde.

Zum Zweck der Darstellung des Hämatokrystallins mufs die Sauerstoffeinwirkung der Kohlensäureeinwirkung vorausgehen; soll möglichst viel Hämatokrystallin erhalten werden, so ist das Blut mit Sauerstoff vollkommen zu sättigen, ehe man Kohlensäure einwirken läfst. Ozonisirter Sauerstoff war

ohne bemerklichen Einflufs auf die Krystallbildung. Wasserstoff konnte zum Zweck der Darstellung von Hämatokrystallin die Kohlensäure nicht ersetzen, schien aber ähnliches zu bewirken, wie das Sauerstoffgas, sofern erst mit Wasserstoffgas und dann mit Kohlensäure behandeltes Blut erhebliche Mengen Hämatokrystallin lieferte. Durch Stickoxydulgas schien bei der Darstellung des Hämatokrystallins das Sauerstoffgas, wenn auch nicht vollständig, ersetzt werden zu können. Kohlenoxydgas färbte das mit Wasser versetzte Blut sehr dunkel, fast schwarz, und vernichtete in jedem Falle die Krystallisationsfähigkeit des Blutes, mochte es nach Behandlung des Bluts mit Sauerstoff oder vorher mit dem Blute in Berührung gebracht worden seyn, oder mochte das mit Kohlenoxyd imprägnirte Blut auch noch so lange mit Sauerstoff und Kohlensäure behandelt worden seyn; es wirkte selbst auf die schon gebildeten Krystalle zersetzend ein.

Als das beste Verfahren zur Darstellung der Krystalle aus dem Blut empfieht Lehmann folgendes. Das Blut wird in einem tarirten Gefäfse aufgefangen und, wo möglich vor vollständiger Gerinnung, mit etwa dem gleichen Gewicht oder Volum destillirten Wassers gemischt; ehe der Blutkuchen sich contrahirt hat oder zu contrahiren (Serum auszupressen) anfängt, wird er mit einer Cooper'schen Scheere in mäfsig kleine Stücke zerschnitten. Zur weiteren Zerkleinerung des Faserstoffs und möglichster Befreiung desselben von Blutkörperchen füllt ihn Lehmann in eine Spritze, deren offenes Ende mit einer siebförmig durchlöcherten Platte geschlossen werden kann, und prefst ihn durch die Löcher der letzteren auf ein Leinwandfilter, aus welchem durch endliches Auspressen die cruorreiche Flüssigkeit gesammelt wird. Bei Anwendung gröfserer Mengen Blut ist es vortheilhafter, das ungewässerte Blut erst vollständig gerinnen, den Blutkuchen sich contrahiren zu lassen und das ausgeprefste

Serum abzugiefsen, ehe man denselben gröblich zerschneidet und in die Spritze bringt; der auf dem Leinwandfilter verbleibende Faserstoff wird dann mit so viel Wasser ausgewaschen, dafs die durchgelaufene Cruorflüssigkeit etwa mit dem gleichen oder anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt ist. Durch die in einem Glascylinder aufgesammelte Cruorflüssigkeit wird nun eine halbe Stunde lang Sauerstoffgas geleitet, so dafs sich fortwährend auf ihrer Oberfläche grofsblasiger Schaum befindet. Leitet man dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit, so beginnt die Krystallbildung gewöhnlich schon nach 5 Minuten; wird die Behandlung mit Kohlensäure 10 bis 15 Minuten lang fortgesetzt, so wird die Trübung sehr bedeutend und beim blofsen Stehen hat sich die Krystallsubstanz im Verlauf von zwei Stunden vollständig ausgeschieden. — Doch scheidet sich das Hämatokrystallin auf diese Art nur aus dem gewässerten Blute von Meerschweinchen, Ratten, Mäusen und überhaupt solcher Thiere ab, welche tetraëdrisch krystallisirtes Hämatokrystallin geben. Beim Blut anderer Thiere, deren Hämatokrystallin in Prismen, sechsseitigen Tafeln oder Rhomboëdern krystallisirt, lassen sich durch noch so lange fortgesetztes Einleiten von Sauerstoff und Kohlensäure keine Krystalle erhalten; das in den letzteren Formen krystallisirende Hämatokrystallin ist weit löslicher, als das tetraëdrische, ersteres löst sich in etwa 90, letzteres in etwa 600 Theilen Wasser. Zur Gewinnung des in anderen Formen, als der Tetraëderform, krystallisirenden Hämatokrystallins ist jedoch auch die Verdünnung der Cruorflüssigkeit mit Wasser unerläfslich; um das Hämatokrystallin weniger löslich zu machen und auszuscheiden, ist in diesen Fällen der Zusatz von etwas Weingeist zu der gewässerten Cruorflüssigkeit, vor oder nach der Behandlung mit Sauerstoff und Kohlensäure, nothwendig; manchmal kann auch an der Stelle von Weingeist etwas Aether mit gleich gutem Erfolge zugesetzt werden.

Das so dargestellte Hämatokrystallin ist indefs noch nicht rein; es enthält noch andere Bestandtheile des Bluts (namentlich, Lymphkörperchen und Rudimente farbiger Blutzellen) beigemengt, die sich durch Schlämmen mit Wasser oder wässerigem Weingeist nicht vollständig entfernen lassen. Aus der Lösung des Hämatokrystallins dasselbe in irgend gröfseren Mengen umkrystallisirt zu erhalten, gelang nicht. Unter dem Mikroscop oder in einer dünnen Schichte in einer sehr flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, zeigte die Lösung zwar wieder Krystallbildung, aber bei der freiwilligen Verdunstung gröfserer Mengen Lösung an der Luft trat Zersetzung des Hämatokrystallins ein. Auch im leeren Raume bildete die Lösung keine Krystalle und büfste dabei ihre Krystallisationsfähigkeit sogar vollständig ein, was, wie es scheint, mit dem Entweichen einer geringen Menge Kohlensäure in Zusammenhang steht, welches unter diesen Umständen stattfindet. Einer im leeren Raume gewesenen Lösung von Hämatokrystallin liefs sich weder durch Behandlung mit Kohlensäure, noch durch die mit Sauerstoff und Kohlensäure, noch durch Zusatz von Weingeist oder Aether die Krystallisationsfähigkeit wiedergeben.

Das aus Hundeblut dargestellte Hämatokrystallin, welchem noch Blutkörperchenhüllen u. a. beigemengt waren, gab nach der Behandlung mit Alkohol, Aether und Wasser und getrocknet bei der Analyse (nach Abzug der Asche) folgende Zahlen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,41	55,24	55,18
Wasserstoff	7,08	7,12	7,14
Stickstoff	17,27	17,31	17,40
Sauerstoff mit etwas Schwefel	20,24	20,33	20,28

Trockene, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgelaugte Krystallsubstanz aus Hundeblut gab in 3 Versuchen 0,253; 0,206 und 0,248 pC. Schwefel; ebenso dargestellte Krystall-

substanz aus Meerschweinchenblut 0,526; 0,405 und 0,496 pC. Schwefel.

Lehmann's Resultate über den Aschengehalt des Hämatokrystallins aus Meerschweinchenblut wurden schon oben (S. 381) mitgetheilt. In dem mit Alkohol, Aether und siedendem Wasser ausgelaugten Hämatokrystallin aus Hundeblut fand er 0,718 bis 0,938 pC. Asche; in solchem, welches nur im leeren Raume getrocknet aber nicht mit den genannten Flüssigkeiten extrahirt worden war, 1,323 bis 1,392 pC. Asche. Alle diese Aschen enthielten hauptsächlich Eisenoxyd, neben diesem aber vorzugsweise metaphosphorsaure Salze (in dem löslichen unveränderten Hämatokrystallin ist gewöhnliche Phosphorsäure enthalten), an Basen Kalk, Magnesia und etwas Kali, ferner geringe Mengen von Schwefelsäure, aber weder Chlor noch Natron. — Die Asche der Krystalle aus Meerschweinchenblut (I.) und aus Hundeblut (II.) ergab die Zusammensetzung :

	I.	II.
Eisenoxyd . .	48,648	63,842
Phosphorsäure .	18,750	19,814
Kalk	5,314	5,963
Magnesia . .	1,411	0,970
Chlorkalium .	22,984	5,212
Schwefels. Kalk	2,384	3,458
	99,491	99,259.

Die Asche der coagulirten und ausgewaschenen Krystallsubstanz enthielt 91 bis 95,8 pC. Eisenoxyd und neben diesem nur phosphorsaure Salze.

Lehmann hebt ausdrücklich hervor, dafs die untersuchten Proben Hämatokrystallin noch erhebliche und veränderliche Mengen Hüllen- und Kernsubstanz der farbigen und der farblosen Blutkörperchen enthielten; bei Versuchen, die Menge dieser Verunreinigungen zu bestimmen, wo die Krystalle im leeren Raume getrocknet und gewogen, dann in Wasser ge-

löst und die Hüllen- und die Kernsubstanz als unlösliche schleimige Masse auf einem Filter gesammelt wurden, ergab sich das Gewicht der letzteren zu 9,4 bis 16,9 pC. vom Gewicht der im leeren Raume getrockneten Krystalle.

Lufttrockenes prismatisches Hämatokrystallin aus Hundeblut verlor im leeren Raume 9,790 pC., und die getrocknete Substanz zog an der Luft bei etwa 15° während 14 Tagen wieder 9,545 pC. Wasser an; die letztere wieder wasserhaltig gewordene Substanz verlor bei 120° 9,097 pC. Wasser. Ueber die Hygroscopicität des Hämatokrystallins aus Meerschweinchenblut vergl. S. 381.

Aether, Alkohol und dann auch Wasser ziehen aus dem Hämatokrystallin verschiedene Substanzen aus, die indefs meist schon Zersetzungsproducte dieses Körpers sind, denn das Hämatokrystallin geht hierbei in den unlöslichen Zustand über, unter Abscheidung mehrerer organischer Materien und saurer Mineralsalze. I und II sind die mit tetraëdrischem, III die mit prismatischem Hämatokrystallin (aus Hundeblut) erhaltenen Resultate in Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	III.
Extract durch Aether und wasserfr. Weingeist .	0,705	0,730	1,220
Extract durch Weingeist von 83 pC.	1,225	1,236	0,610
Extract durch Wasser . .	0,623	0,322	0,348
Ungelöstes	97,138	96,898	97,534
	99,691	99,186	99,712.

In dem ätherisch-alkoholischen Auszug ist Fett enthalten, welches von den Verunreinigungen herrührt. Der weingeistige Auszug röthet Lackmus und enthält saure phosphorsaure Salze nebst organischer Materie; zugleich enthält die Asche dieses Extracts immer auch etwas Eisen. Der wässerige Auszug enthält je nach der Dauer des Kochens verschieden viel gelöst, und bei wiederholtem Auskochen der

Substanz mit neuen Mengen Wasser wurde immer noch etwas gelöst.

Filtrirte Lösungen des prismatischen Hämatokrystallins aus Hundeblut hinterliefsen 0,48 bis 3,15 pC. bei 120° getrockneten festen Rückstand.

Bei dem Coaguliren des Hämatokrystallins in einer vor dem Sieden mit $\frac{1}{16}$ ihres Volums an Weingeist versetzter Lösung ergab sich, dafs nicht Alles Gelöste in das Coagulum überging, sondern 100 Th. des ersteren gaben 97,95 Th. Coagulum. Die vom Coagulum abgelaufene Flüssigkeit zeigte saure Reaction auf Lackmus, und enthielt saure phosphorsaure Salze von Alkalien, Kalk und Magnesia nebst einer organischen Säure, welche mit den meisten Basen lösliche, syrupartige, nicht krystallisirbare Salze bildet. Lehmann betrachtet es hiernach als erwiesen, dafs sich bei dem Gerinnen des Hämatokrystallins von diesem saure phosphorsaure Salze und eine saure organische Materie abspalten, und er glaubt vorläufig die lösliche Krystallsubstanz als eine Verbindung einer gepaarten Phosphorsäure ansehen zu dürfen, welche beim Erhitzen in die coagulirte Materie und freie Phosphorsäure oder saure Phosphate zerfalle.

Lehmann erinnert noch an Berzelius' Beobachtung, dafs bei dem Gerinnen der, vorher schwach alkalischen, Lösung des Globulins der Krystalllinse eine saure Flüssigkeit entsteht, fügt aber hinzu, dafs nach seinen Erfahrungen das Auftreten saurer Reaction hier nicht durch Phosphorsäure, sondern durch eine organische Säure verursacht wird. Das Globulin scheint auf den ersten Blick auch darin einige Aehnlichkeit mit dem Hämatokrystallin zu haben, dafs auch das erstere aus seiner wässerigen Lösung durch Kohlensäure ausgeschieden wird; doch ist der Niederschlag des Globulins stets vollkommen unkrystallinisch und löst sich,

wenn er mit der Flüssigkeit an der Luft steht oder Sauerstoff eingeleitet wird, wieder vollständig auf.

Als vier verschiedene, der Hämatokrystallin-Gruppe angehörige Verbindungen unterscheidet Lehmann:

1) Das *prismatische* Hämatokrystallin, aus dem Blute der meisten Thiere, namentlich dem Milzvenenblute der Pferde und Hunde, dem Blute der Fische, dem Blute des Igels u. a. Lehmann vermuthet, dafs auch noch unter dieser Abtheilung verschiedene Arten Hämatokrystallin jetzt zusammengefafst werden und später zu sondern sind.

2) Das *tetraëdrische* Hämatokrystallin, das sich auch in anderen Formen des regulären Systems zeigen kann, aus dem Blute des Meerschweinchens, der Ratte und der Maus; es ist die schwerlöslichste unter den verschiedenen Hämatokrystallin-Arten.

3) Das *hexagonale* Hämatokrystallin, aus dem Blute des Eichhörnchens; es bildet entweder grofse sechsseitige Tafeln oder sechsseitige, rosettenförmig gruppirte Prismen, ist etwas löslicher als das tetraëdrische, aber viel schwerer löslich als das prismatische.

4) Das *rhomboëdrische* Hämatokrystallin, aus Hamsterblut; es krystallisirt bei allmäliger Verdunstung in Rhomboëdern von etwa 60° und 120, durch Einleiten von Sauerstoff und Kohlensäure in die Cruorflüssigkeit dargestellt in äufserst feinen sechsseitigen Tafeln, und scheint hinsichtlich seiner Löslichkeit zwischen dem hexagonalen und prismatischen zu stehen.

Will man ein Blut unter dem Mikroscop auf seine Krystallisirbarkeit prüfen oder eine reine Hämatokrystallin-Lösung zum Krystallisiren bringen (welches letztere nicht immer so leicht ist), so läfst man einen Tropfen davon einige Zeit an der Luft stehen und haucht ihn, wenn es gewässertes Blut ist, einigemal an, läfst ihn dann so weit verdunsten, dafs der

Rand des Tropfens einzutrocknen anfängt, und bedeckt ihn dann erst mit dem Deckplättchen; die Flüssigkeit breitet sich dann über den eingetrockneten Ring aus, an diesem bilden sich aber nun am leichtesten Krystalle und diese meist von relativ bedeutender Gröfse.

Das prismatische Hämatokrystallin (vom Hundeblut) und das tetraëdrische (dessen Reactionen S. 379 f. angegeben wurden) zeigen in ihrem chemischen Verhalten keine wesentlichen Unterschiede und meist nur solche, die durch die gröfsere Löslichkeit des ersteren verursacht sind. Die Lösung des prismatischen beginnt zwischen 64 und 65° zu gerinnen. Salzsäure und Schwefelsäure geben darin, aber nur wenn sie concentrirt ist, Fällungen.

Die von Panum und von Melsens für das Albumin hervorgehobene Eigenschaft, aus mit Essigsäure angesäuerter Flüssigkeit durch neutrale Alkalisalze und aus einer mit solchem Salze gesättigten Lösung durch Essigsäure gefällt zu werden, kommt allen s. g. Proteïnsubstanzen und auch dem Hämatokrystallin zu. Das auf diese Art umgewandelte Hämatokrystallin kann durch Lösen in Wasser und Fällen mit Chlornatrium, Chlorammonium, schwefelsaurem Natron u. a. frei von Säure erhalten werden. Es bildet dann einen blafsbräunlichen amorphen Niederschlag, welcher frisch gefällt in reinem Wasser etwas aufquillt und sich dann leicht löst (durch Liegen an der Luft oder durch Eintrocknen wird er in Wasser fast unlöslich). Die Lösung kann ohne Trübung gekocht werden, aber auf Zusatz von Alkalisalz tritt be schon um so niedrigerer Temperatur Fällung ein, je mehr Salz zugefügt war. Durch Weingeist wird die Lösung nicht getrübt; Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken reichliche Niederschläge, Salzsäure nicht; schwefelsaure Magnesia, Alaun, schwefels. Kupferoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorür und einfach-essigsaures Bleioxyd bewirken keine Fällung, wohl aber ba-

sisch-essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul und Kaliumeisencyanür. Bei der Umwandlung des Hämatokrystallins durch Ausfällen mittelst Chlorammonium aus der essigsauren Lösung geht es vollständig in die abgeänderte Modification über, ohne dafs eine andere organische Substanz gelöst bliebe.

Wird eine schwach saure Lösung des umgewandelten Hämatokrystallins mit verdünnter Kalilösung vorsichtig neutralisirt, so entsteht ein Niederschlag von wiederum abgeänderten Eigenschaften, welcher sich leicht filtriren läfst, aber beim Auswaschen in Wasser wieder löst; die reine Lösung giebt beim Erhitzen ein Coagulum bräunlicher Flocken, aber selbst der kleinste Zusatz von Essigsäure hebt diese Gerinnbarkeit auf. Die wässerige Lösung wird gefällt durch Salpetersäure, durch stark überschüssige Salzsäure, durch Schwefelsäure (letzterer Niederschlag löst sich in überschüssiger Schwefelsäure); unter den Salzen bewirkt nur das salpetersaure Quecksilberoxydul einen permanenten Niederschlag, andere Salze geben keinen oder einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Die Lösung scheidet beim Stehen an der Luft allmälig einen nicht krystallinischen schmutzig-fleischfarbenen Niederschlag aus; der in Wasser suspendirte Niederschlag wird durch Einleiten von Kohlensäure gelöst und bei darauf folgendem Einleiten von Sauerstoff wieder ausgeschieden.

---

c. Analytische Beiträge.

Ueber die Bestimmung des Ammoniakgehalts in Wasser.

Boussingault*) hat Untersuchungen über den Ammoniakgehalt von Regen-, Schnee-, Flufs-, Quell- und

*) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 257.

Brunnenwasser angestellt. Seine Methode, den Gehalt eines Wassers an Ammoniak zu bestimmen, gründet sich darauf, dafs bei der Destillation von Wasser, das nur wenig Ammoniak enthält, dieses sich schon in den ersten Portionen des Destillats vollständig vorfindet. Er destillirt von 1 Liter Wasser, welchem zur Zersetzung der darin enthaltenen Ammoniaksalze und zur Bindung der Kohlensäure etwas Aetzkali zugesetzt ist, 400 Cubikcentimeter ab, bei guter Abkühlung und mit der Vorsicht, dafs Nichts von dem siedenden Wasser mechanisch in das Destillat übergerissen werde. Die Menge des Ammoniaks im Destillat bestimmt er dann volumetrisch nach Péligot's Methode, für ammoniakreicheres Wasser unter Anwendung einer verdünnten Schwefelsäure, welche in 1 Liter 61,250 Grm. Schwefelsäurehydrat enthält und von welcher 10 Cubikcentimeter 0,212 Grm. Ammoniak zur Neutralisation bedürfen, und einer verdünnten Lösung von Aetzkali, von welcher bekannt ist, wieviel Cubikcentimeter derselben ein bestimmtes Volum der verdünnten Schwefelsäure neutralisiren. Es brauchen z. B. 10 CC. verdünnte Schwefelsäure, nachdem sie mit 40 bis 50 CC. Wasser vermischt und mit einigen Tropfen Lackmustinktur roth gefärbt worden sind, 33,2 CC. der Kalilösung, damit die Farbe der Flüssigkeit ins Blaue spiele (die blaue Färbung der Flüssigkeit geht später wieder in Roth über; der zu treffende Punkt, wo die Menge der verbrauchten Kalilösung notirt wird, ist der, wo die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse zuerst bläuliche Färbung zeigt); wenn 10 CC. der verdünnten Schwefelsäure, die mit ammoniakalischem Destillat versetzt und dann mit etwas Lackmustinktur gefärbt wurden, nur 13,5 CC. Kalilösung (entsprechend 4,066 CC. Schwefelsäure) bis zum Eintreten der blauen Färbung brauchen, so waren 10 — 4,066 = 5,934 CC. Schwefelsäure schon durch das in dem Destillat enthaltene Ammoniak neutralisirt und letzteres beträgt 0,1258 Grm. (10 : 0,212

= 5,934 : 0,1258). Bei geringem Ammoniakgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit nimmt man die Schwefelsäure und die Kalilösung noch verdünnter; die Glasgeräthe, welche man zu diesen Versuchen anwendet, müssen vorher mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden, weil namentlich noch nicht gebrauchtes Glas etwas Alkali an saure Flüssigkeiten abgiebt; von der alkalischen Lackmustinktur mufs man immer dieselbe Anzahl Tropfen zur Färbung derselben Menge verdünnter Säure anwenden, und endlich thut man wohl, die verdünnte Kalilösung durch Auflösen von neutralem schwefelsaurem Kali specifisch schwerer zu machen, damit sie bei Zusatz zu der sauren Flüssigkeit in derselben untersinke und sich rascher damit mische.

Bei Versuchen, wo reinem (ammoniak- und kohlensäurefreiem) Wasser bekannte Mengen Ammoniak oder Ammoniaksalz zugesetzt wurden, liefs sich nach dem obigen Verfahren die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Ammoniaks auf weniger als $\frac{1}{10}$ Milligramm wiederfinden. War dem Wasser eine kleine Menge stickstoffhaltiger organischer Substanz (z. B. Leim) zugesetzt, so ergab sich dadurch keine in Betracht kommende Vermehrung des Ammoniaksalzes im Destillat.

Boussingault theilt die Resultate vieler einzelner Versuche über den Ammoniakgehalt verschiedener Wasser mit, die für die verschiedenen Arten von Flufswasser, Quellwasser und das an verschiedenen Orten und Zeiten gesammelte Regenwasser sehr verschiedene Resultate ergaben. Im Allgemeinen enthielt das Regenwasser mehr Ammoniak, als das Flufs- und Quellwasser. 1 Liter Regenwasser, gesammelt am Liebfrauenberg an den Vogesen, enthielt durchschnittlich 0,79 Milligramm Ammoniak (1 Liter Regenwasser zu Paris gesammelt hingegen mehr, bis zu 3 Milligramm), 1 Liter Flufswasser durchschnittlich 0,17 und 1 Liter Quellwasser durch-

schnittlich 0,09 Milligramm Ammoniak (die Versuche mit solchem Brunnenwasser sind hier nicht berücksichtigt, welches ohne Zweifel mit faulenden Substanzen verunreinigt war; 1 Liter Brunnenwasser von Paris hielt bis zu 34 Milligrm. Ammoniak). 1 Liter Meerwasser von Dieppe enthielt 0,2 Milligramm Ammoniak; 1 Liter Rheinwasser, bei Lauterburg geschöpft, im Juni 1853 0,49, im October 0,17 Milligrm. Ammoniak (bei dem letzteren kleineren Ammoniakgehalt führt doch der Rhein in 24 Stunden 16245 Kilogramm Ammoniak bei Lauterburg vorbei). 1 Liter Wasser von frisch gefallenem Schnee enthielt 1,78 Milligrm.; 1 Liter Wasser von zu gleicher Zeit gefallenem Schnee, der aber 36 Stunden lang auf Gartenerde gelegen hatte, 10,34 Milligrm. Ammoniak.

Ueber die Erkennung der Salpetersäure.

E. W. Davy *) empfiehlt zur Erkennung der Salpetersäure folgendes Verfahren, welches sich auf die Bildung von Nitroprussidverbindungen bei Gegenwart auch nur geringer Mengen Salpetersäure und das Verhalten jener Verbindungen zu Schwefelalkalien gründet. Der auf Salpetersäure zu prüfenden festen oder flüssigen Substanz werden einige Tropfen einer concentrirten wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz zugesetzt, dann etwas reine Salzsäure (von etwa 1,15 spec. Gewicht); die Mischung wird allmälig auf 71° C. oder etwas stärker erhitzt, und nach dem Abkühlen mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali neutralisirt, welche indefs nur schwach überschüssig zuzusetzen sind; bei Gegenwart von vielem Niederschlag filtrirt man und versetzt das Filtrat mit 1 bis 2 Tropfen einer Lösung von Schwefelammo-

*) Phil. Mag. [4] V, 330.

nium, Schwefelnatrium oder Schwefelkalium, wo bei Anwesenheit von Salpetersäure eine vorübergehende purpurne oder violette Färbung entsteht. Davy theilt mit, auf diese Art die in $\frac{1}{260}$ Grain Salpeter enthaltene Salpetersäure nachgewiesen zu haben.

Ueber die Bestimmung des Salpetergehaltes im Schiefspulver.

Uchatius *) giebt hierfür folgendes Verfahren an, als rasch zum Ziele führend und genaue Resultate ergebend.

20 Gramme Pulver werden mit etwa 50 Grm. Bleischrot in eine Flasche gebracht, 200 Grm. Brunnenwasser mittelst einer tarirten Saugpipette zugesetzt, die Flasche wohl verstopft und 8 Minuten lang geschüttelt. Der im Pulver enthaltene Salpeter ist dann vollständig gelöst; die Lösung wird durch graues Fliefspapier filtrirt. 172 Grm. des Filtrats, mit einer zweiten Saugpipette abgemessen, werden in ein Becherglas gebracht, ein Thermometer eingesenkt und die Flüssigkeit auf die dem angewendeten Brunnenwasser entsprechende Normaltemperatur (vergl. unten) gebracht. Ein gläserner Schwimmer wird nun eingesenkt, welcher so construirt ist, dafs er bei einem Salpetergehalt des Pulvers von 75 pC. (oder in einer Lösung von 15 Grm. Salpeter auf 200 Grm. Wasser) bei der Normaltemperatur gerade noch zur Oberfläche aufsteigt, während er in der nur mit 4 bis 5 Tropfen Wasser verdünnteren Flüssigkeit zu Boden sinkt. Mittelst einer graduirten Saugröhre setzt man nun so viel einer specifisch schwereren *Probeflüssigkeit* Nr. 1 oder einer leichteren Nr. 2 zu (deren Zusammensetzung unten angegeben ist),

*) Wien. Acad. Ber. X, 748.

dafs der Schwimmer in der Flüssigkeit das eben angegebene Verhalten zeigt. Aus dem dazu nöthigen Volumen der einen oder der andern Probeflüssigkeit ergiebt sich, wieviel weniger oder wieviel mehr Procente Salpeter, als 75, in dem untersuchten Schiefspulver enthalten waren.

(Bei Sprengpulvern, welche etwa 60 pC. Salpeter enthalten, wägt man 25 Grm. anstatt 20 Grm. ab, verfährt wie oben angegeben, mufs aber das Endresultat mit $\frac{4}{5}$ multipliciren, um den Procentgehalt an Salpeter zu erhalten.)

Der gläserne *Schwimmer* ist birnförmig, mit einem nach vollendeter Construction oben zugeschmolzenen Haarröhrchen versehen, mit Quecksilber beschwert, so dafs er bei 14 bis 16° R. gleiches spec. Gewicht mit einer Lösung von 15 Grm. reinem trockenem Salpeter in 200 Grm. Wasser hat.

Für jede anzuwendende Quantität Brunnenwasser ist die *Normaltemperatur* zu ermitteln, bei welcher der Schwimmer und eine Lösung von 15 Grm. Salpeter in 200 Grm. des fraglichen Wassers gleiches spec. Gewicht haben, d. h. bei welcher der Schwimmer in dieser Lösung eben noch aufsteigt, auf Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Wasser aber niedersinkt.

Zur Lösung, die aus 20 Grm. des als Normalpulver angenommenen Pulvers von 75 pC. Salpetergehalt erhalten wird, wären 200 Milligrm. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Salpetergehalt um $\frac{1}{75}$ oder um 1 pC. zu steigern oder zu verringern. Nimmt man von der Flüssigkeit, die aus 20 Grm. Pulver mit 200 Grm. Wasser erhalten wird und annähernd 215 Grm. wiegt, wie oben angegeben nur $\frac{4}{5}$ oder 172 Grm. zur Untersuchung, so sind dieser nur $\frac{4}{5}$. 200 oder 160 Milligrm. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Gehalt um 1 pC. zu steigern oder zu verringern. Hiernach wird die *Probeflüssigkeit* Nr. 1, welche das an 75 pC. Salpeter im Pulver Fehlende ersetzen soll, so bereitet, dafs

man 20 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser löst; 7,017 Grm. derselben, welche auf der graduirten Saugröhre 1 Volumeinheit füllen müssen (die Volumeinheiten sind darauf indefs auch noch in Zehntheile getheilt), enthalten 160 Milligrm. reinen Salpeter neben 6,857 einer Lösung, wie sie sich durch Behandeln von 20 Grm. Normalpulver mit 200 Grm. Wasser bilden müfste. Der Zusatz von je 1 Volumeinheit dieser Probeflüssigkeit Nr. 1 zu der in der oben angegebenen Weise erhaltenen Flüssigkeit, damit die letztere bei der Normaltemperatur von gleichem spec. Gewicht wie der Schwimmer werde, zeigt an, dafs das untersuchte Pulver 1 pC. Salpeter weniger, als 75, enthält. — Die Probeflüssigkeit Nr. 2, welche einen Ueberschufs über 75 pC. Salpeter im untersuchten Pulver ausgleichen soll, wird durch Lösen von 10,184 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser dargestellt; der Zusatz von je 7,017 Grm. derselben, gleichfalls 1 Volumeinheit der Saugpipette füllend, zu der wie oben angegeben erhaltenen Flüssigkeit, um sie auf gleiches spec. Gewicht mit dem Schwimmer zu bringen, zeigt einen Mehrgehalt an Salpeter von 1 pC. über 75 in dem untersuchten Pulver an.

Ueber die Reduction des Arsens und des Antimons aus ihren Verbindungen durch Cyankalium.

H. Rose hat Untersuchungen über das Verhalten des Cyankaliums gegen die Verbindungen mehrerer Metalle unternommen, um die für die analytische Chemie wichtigen Thatsachen festzustellen, und zunächst seine Resultate über die Reduction des Arsens und des Antimons durch Cyankalium mitgetheilt *).

*) Pogg. Ann. XC, 193.

Bei dem Schmelzen von Arsenverbindungen mit Cyankalium wird das *Arsen* zuerst reducirt und dann verflüchtigt, so dafs sich dasselbe quantitativ nicht gut auf diese Art bestimmen läfst. Für qualitative Untersuchungen wurde das Cyankalium schon seit längerer Zeit angewendet, namentlich bei Aufsuchung des Arsens in solchen Verbindungen, in denen es durch andere Mittel schwieriger zu reduciren ist.

Es gehören hierher die Schwefelverbindungen. Sowohl AsS_3 als AsS_5 giebt, in der kleinsten Menge in einer Glasröhre mit Cyankalium geschmolzen, einen Spiegel von metallischem Arsen. Es bildet sich dabei Schwefelcyankalium, aber nicht die ganze Menge des Arsens wird durch Cyankalium reducirt und verflüchtigt. Es entsteht ein Schwefelsalz des Arsens, in welchem das Schwefelarsen der Zersetzung durch Cyankalium widersteht. Aus der Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser wird durch verdünnte Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelbes Schwefelarsen gefällt. Aus mit Schwefel gemengtem Schwefelarsen wird durch Schmelzen mit Cyankalium kein Arsen abgeschieden und kein Arsenspiegel gebildet.

Auch die Gegenwart leicht reducirbarer Metalle kann die Sublimation des Arsens und die Abscheidung desselben ganz oder theilweise verhindern; das Arsen scheidet sich dann mit dem reducirten Metalle verbunden ab, aus welcher Verbindung sich bei einem gewissen Ueberschusse des Arsens nur ein Theil desselben metallisch sublimiren kann. So giebt arsenigsaures Kupferoxyd (Scheele's Grün) beim Schmelzen mit Cyankalium nur einen geringen Arsenspiegel, nach dem Mengen mit mehr Kupferoxyd aber keine Spur eines solchen. Wird ein Gemenge aus arsensaurem Natron und überschüssigem Bleioxyd mit Cyankalium geschmolzen, so reducirt sich zwar alles Arsen zugleich mit dem Blei, aber es zeigt sich kein sublimirtes Arsen. Bei dem Schmelzen

von arsensaurem Bleioxyd mit Cyankalium erhält man viel sublimirtes metallisches Arsen, aber nach dem Mengen des Salzes mit vielem Bleioxyd kann durch das Schmelzen mit Cyankalium kein Arsenspiegel erhalten werden. Ein Gemenge von fein zertheiltem Schwefelblei und Schwefelarsen AsS_3 giebt beim Schmelzen mit Cyankalium, selbst bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses von Schwefelblei, einen schwachen Arsenspiegel, aber wird vorher das Gemenge geschmolzen oder nur bis zum Zusammensintern erhitzt, so zeigt sich bei dem Schmelzen mit Cyankalium kein sublimirtes Arsen. Ebenso wird die Bildung von sublimirtem Arsen verhindert, wenn bei dem Zusammenschmelzen von arsensaurem Natron mit Cyankalium sehr viel Silberoxyd, Gold, Eisenoxyd, Nickeloxydul oder Kobaltoxydul zugegen ist; ist hingegen Manganoxyd oder Manganoxydoxydul zugegen, welches beim Schmelzen mit Cyankalium nicht reducirt wird, so entsteht ein starker Arsenspiegel. Aus demselben Grunde zeigt sich auch ein starker Spiegel von sublimirtem Arsen, wenn ein Gemenge von arsensaurem Natron und vielem Zinkoxyd mit Cyankalium zusammengeschmolzen wird; eine Legirung von Zink mit wenig Arsen giebt indessen beim Schmelzen mit Cyankalium kein metallisches Arsen. Ist das arsensaure Natron mit sehr viel Wismuthoxyd gemengt, so entsteht doch beim Schmelzen mit Cyankalium ein Arsenspiegel, obgleich das Wismuthoxyd dabei gänzlich reducirt wird; die Verwandtschaft des Wismuths zum Arsen ist eine so schwache, daſs aus einer Legirung beider Metalle das Arsen durch bloſse Erhitzung beim Ausschluſs der Luft abgetrieben werden kann.

Von keinem Metalle läſst sich aber das Arsen so vollständig durch bloſse Erhitzung trennen, wie vom Antimon, und in allen Antimonverbindungen läſst sich ein geringer Arsengehalt nicht sicherer auffinden, als durch Schmelzen derselben mit Cyankalium, wo die kleinste Menge Arsen nach

der Reduction vollständig verflüchtigt wird. Auch in dem Schwefelantimon läfst sich ein sehr kleiner Gehalt an Schwefelarsen leicht mittelst Cyankalium entdecken; in dem käuflichen Antimonium crudum kann indefs der darin fast immer vorkommende kleine Gehalt an Schwefelarsen auf diese Art nicht nachgewiesen werden, weil darin gewöhnlich auch noch andere Schwefelmetalle, namentlich Schwefelblei, enthalten sind, welche durch das Cyankalium gleichfalls reducirt werden und deren Metalle das Arsen bei höherer Temperatur fest zu halten im Stande sind.

Aus den Verbindungen der Arsensäure mit den Alkalien, den alkalischen Erden, der Magnesia und der Thonerde läfst sich das Arsen mittelst Cyankalium leicht reduciren und als metallischer Spiegel erhalten.

Das *Antimon* wird in den antimonsauren Alkalien durch Schmelzen mit Cyankalium vollständig reducirt und schmilzt dabei fast ganz zu einer grofsen Kugel zusammen. Doch läfst sich die Reduction des Antimons mittelst Cyankalium nicht zur quantitativen Bestimmung dieses Metalls anwenden, weil während des Schmelzens sich eine kleine Menge desselben verflüchtigt, wahrscheinlich durch die Feuchtigkeit des Cyankaliums als Antimonwasserstoff. — Auch aus den verschiedenen Modificationen des Schwefelantimons wird beim Schmelzen mit Cyankalium das Antimon, doch nicht vollständig, reducirt. Es bildet sich Schwefelcyankalium und ein Schwefelsalz des Antimons, aus welchem durch Cyankalium das Antimon nicht reducirt abgeschieden werden kann; aus dem Schwefelantimon-Schwefelnatrium (Schlippe'schen Salz) wird durch Cyankalium gar kein Antimon metallisch abgeschieden, und auch nicht beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem und antimonsaurem Alkali, Schwefel und Cyankalium.

Ueber das Verhalten des Schwefelarsens gegen kohlensaures Alkali

hat H. Rose gleichfalls Untersuchungen angestellt*).

Bei dem Schmelzen eines Gemenges von Dreifach-Schwefelarsen AsS_3 und kohlensaurem Alkali in einer kleinen Glasröhre erhält man einen Spiegel von metallischem Arsen; die geschmolzene Masse enthält ein Schwefelsalz aus Fünffach-Schwefelarsen AsS_5 und dem alkalischen Schwefelmetall, neben arsensaurem Alkali ($5 AsS_3 = 2 As + 3 AsS_5$, welches letztere mit dem Alkali das Schwefelsalz und arsensaures Alkali bildet).

Wird das Gemenge von Schwefelarsen AsS_3 und kohlensaurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas geschmolzen, so entsteht ein starker Arsenspiegel, ohne dafs indefs alles Arsen aus dem Gemenge ausgetrieben wird. Denn das sich bildende Schwefelsalz aus AsS_5 und alkalischem Schwefelmetall wird durch Erhitzen in einem Wasserstoffstrome nicht zersetzt, sondern nur das gleichzeitig entstehende arsensaure Alkali, bei dessen Umwandlung in Alkalihydrat Arsen entweicht, neben dem bei der Umwandlung von AsS_3 in AsS_5 freiwerdenden Arsen. Das arsensaure Alkali wird bei der Reduction durch Wasserstoffgas zuerst zu arsenigsaurem.

Bei dem Schmelzen von Fünffach-Schwefelarsen AsS_5 mit kohlensaurem Alkali bildet sich kein Sublimat von metallischem Arsen, und es ist diefs das beste Mittel, AsS_5 von AsS_3 zu unterscheiden; es bildet sich, ohne Abscheiden von Arsen, neben arsensaurem Alkali ein Schwefelsalz von AsS_5 mit alkalischem Schwefelmetall. Dasselbe Resultat erhält man beim Schmelzen von AsS_3 mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und überschüssigem Schwefel in einem Glaskölbchen oder einem Strom von Wasserstoffgas, wo nur

*) Pogg. Ann. XC, 565.

ein Schwefelsalz von AsS_3 entsteht und nur der überschüssig zugesetzte Schwefel sich verflüchtigt. Schmilzt man aber das Fünffach-Schwefelarsen mit kohlensaurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man einen Arsenspiegel; das dabei sich bildende Schwefelsalz des Arsens bleibt unzersetzt, während aus dem entstandenen arsensauren Alkali Arsen reducirt und sublimirt wird. Die Reduction von Arsen aus dem sich bildenden arsensauren Alkali geht auch vor sich, wenn man AsS_5 mit kohlensaurem Alkali und Kohle in einem Glaskölbchen zusammenschmilzt.

Erkennung des Strychnins.

Als Erkennungsmittel des Strychnins hatten Otto, Lefort und Thompson die Einwirkung von chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure vorgeschlagen, wodurch eine violette und später gelbe Färbung hervorgebracht wird. Nach W. Davy *) bietet die Anwendung des rothen Blutlaugensalzes (Ferridcyankaliums) an der Stelle des chromsauren Kalis Vorzüge, sofern die violette Färbung beständig und von der Gegenwart anderer organischer, mit dem Strychnin zugleich in Lösung befindlicher Substanzen unabhängig sey. Ein Tropfen einer Lösung, die nur $\frac{1}{50000}$ Strychnin enthält, giebt nach Davy auf diese Art noch eine zwar schwache, aber hinlänglich deutliche violette Färbung **).

*) J. pharm. [3] XXIV, 204.

**) Das rothe Blutlaugensalz giebt bei obiger Reaction allerdings dieselbe Färbung, wie das chromsaure Kali, aber ebensowenig dauernd, wie die durch das letztere hervorgebrachte; nur geht bei Anwendung des ersteren Salzes des Wechsel des Violett in Roth und Gelb etwas langsamer vor sich, und in dieser Beziehung verdient das rothe Blutlaugensalz einigen Vorzug. D. R.

Register

über

Band LXXXV, LXXXVI, LXXXVII und LXXXVIII
(der neuen Reihe Band IX, X, XI und XII)

oder

Jahrgang 1853 der Annalen.

Sachregister.

A.

B.

C.

O.

P.

Autorenregister.

C.

D.

E.

F.

R.

S.

